

SÉRIE A, N° 711.

N° D'ORDRE :
1472.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. DUFFOUR,

Agrégé des Sciences physiques,
Professeur au Lycée de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS OXALIQUES
COMPLEXES DE L'IRIDIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
WALLERANT,	} <i>Examineurs.</i>
URBAIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551418_0061

SÉRIE A, n° 711.

N° D'ORDRE :
1472.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. DUFFOUR,

Agrégé des Sciences physiques,
Professeur au Lycée de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS OXALIQUES
COMPLEXES DE L'IRIDIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
WALLERANT, *Examineurs.*
URBAIN,



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	Ch. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Méca- nique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MES PARENTS.

A

MONSIEUR M. VÈZES,

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX.

Témoignage d'affectueuse gratitude,

A

MONSIEUR WALLERANT,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR DE MINÉRALOGIE A LA SORBONNE.

A

MONSIEUR LESPIEAU,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS OXALIQUES COMPLEXES DE L'IRIDIUM.

INTRODUCTION.

L'une des propriétés les plus caractéristiques des métaux de la mine de platine est, sans aucun doute, leur remarquable aptitude à former, avec les acides les plus divers et en présence de métaux alcalins, des combinaisons ayant la composition des sels doubles, mais qui en diffèrent néanmoins, dans les conditions ordinaires des réactions, par la dissimulation complète, à leurs réactifs habituels, de tous leurs radicaux acides et du métal précieux lui-même.

Pour ne citer qu'un exemple bien connu de ces combinaisons qu'on s'accorde à qualifier de *complexes*, je rappellerai simplement que le chloroplatinate de sodium (ou plus exactement le plati-hexachlorure disodique) $\text{PtCl}_6 \text{Na}_2$, qui a la composition d'un chlorure double de platine et de sodium $\text{PtCl}_4, 2 \text{NaCl}$, ne saurait être regardé comme tel, puisque l'addition à ce sel de nitrate d'argent fournit non du chlorure d'argent, mais bien un précipité de chloroplatinate diargentique $\text{PtCl}_6 \text{Ag}_2$, et que, d'autre part, les alcalis n'en précipitent pas immédiatement sous forme d'hydrate, le métal lourd.

D.

Bien d'autres métaux peuvent former aussi de semblables combinaisons complexes; mais ils donnent, avec une facilité au moins égale, des sels ordinaires ou sels normaux, dans lesquels ils jouent le rôle basique, ce qui veut dire dans le langage des théories ioniques, qu'ils en sont l'élément électro-négatif. Au contraire, dans aucune combinaison connue, aucun métal du platine ne se comporte ainsi : comme le fer dans les ferro-cyanures, le métal précieux perd toujours son individualité, soit dans un groupement électro-négatif qui contient en outre les divers radicaux acides de la combinaison, soit même, et c'est le cas des sels de métalamines, dans un radical électro-positif, qu'il ne constitue jamais à lui tout seul, mais où l'accompagnent toujours des molécules entières (NH^3 , H^2O , ...)

Comme on l'a fait remarquer depuis longtemps, les métaux du platine présentent donc assez nettement certains caractères chimiques des métalloïdes.

Parmi les acides qui se prêtent certainement le mieux à l'édification de ces groupements complexes, il faut placer l'acide oxalique. Depuis longtemps, les chimistes ont réalisé une multitude d'oxalates doubles offrant un caractère complexe plus ou moins marqué; mais, si le platine et le palladium ont fourni, dès le début, de telles combinaisons, il faut arriver jusqu'à ces dernières années pour voir aborder leur recherche dans le cas des autres métaux du même groupe.

En particulier, ce n'est qu'en 1901 que furent signalés, par M. Vèzes ⁽¹⁾, les premiers dérivés oxaliques complexes de l'iridium, l'irido-dichloro-dioxalate tripotassique et l'irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassique que j'ai pris comme point de départ de mes recherches.

(1) M. VÈZES, *Proc. verb. de la Soc. des Sc. ph. et nat. de Bordeaux* (séance du 18 juillet 1901).

A peine étaient-elles commencées, que Gialdini ⁽¹⁾ décrivait quelques irido-trioxalates $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{R}^3$, analogues aux rhodo-trioxalates $[\text{Rh}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{R}^3$, précédemment obtenus par Leidié ⁽²⁾.

Je cherchai dès lors à rattacher ces irido-trioxalates aux irido-hexachlorures $[\text{IrCl}^6]\text{R}^3$ anciennement connus, par des irido-chloro-oxalates intermédiaires définis, dont le travail de M. Vèzes fournissait un premier exemple.

Ayant repris, au cours de cette étude, certaines préparations de Gialdini, je fus frappé par des anomalies que n'avait pas signalées cet auteur. J'en ai trouvé l'explication en isolant, outre l'acide irido-trioxalique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{H}^3$, toute une série de dérivés irido-oxaliques complexes différant de celui-là par la substitution à l'un des ses trois groupes oxaliques C^2O^4 , soit de molécules d'eau, soit de radicaux hydroxyles OH.

L'exposé de ces résultats se divise naturellement en deux Parties :

Dans la première, je montrerai quelles relations existent entre les irido-hexachlorures, les irido-trioxalates et même les irido-hexanitrites.

La deuxième contiendra l'étude des divers types d'irido-oxalates complexes.

Ces recherches ont été commencées au laboratoire de M. M. Vèzes, professeur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux. Que cet excellent maître me permette de lui exprimer ici mon affectueuse gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me donner.

Je prierai aussi M. Wallerant, professeur de Minéralogie à la Sorbonne, ainsi que M. Lespieau, directeur

(1) GIALDINI, *Rendiconti dei Lincei*, 5^e série, t. XVI, 1907, p. 551.

(2) LEIDIÉ, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e série, t. XVII, 1889, p. 305.

du laboratoire de Chimie de l'École normale, de croire à ma profonde reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'ils m'ont réservé dans leurs laboratoires, dont ils ont mis toutes les ressources à ma disposition.

Que M. Urbain, professeur de Chimie à la Sorbonne, et M. Péchard, chargé de cours à la Sorbonne, veuillent bien, eux aussi, accepter mes très respectueux remerciements pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu prendre à ce travail et les conseils qu'ils m'ont prodigués.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

Avant d'entrer dans le détail des propriétés caractérisant les composés que j'ai préparés, je crois devoir, pour en faciliter l'exposé autant que pour éviter d'inutiles redites, indiquer à part les méthodes analytiques dont j'ai fait usage. Je dirai brièvement comment j'ai pu doser l'eau de cristallisation et l'eau de constitution, le chlore, le carbone, l'azote, l'iridium, et enfin les divers métaux communs.

1. Dosage de l'eau de cristallisation.

L'eau de cristallisation des composés étudiés, s'élimine généralement sans difficulté et assez vite, soit à froid sous la simple action desséchante de l'acide sulfurique, soit à chaud, à une température atteignant 100-110°. Pour doser cette eau avec une précision très suffisante, il suffit d'évaluer la perte de poids subie par la substance, que l'on maintient jusqu'à poids constant à la température voulue.

Pour certains composés monohydratés toutefois, et c'est là un fait général bien connu, le départ de l'eau ne se fait vers 110° qu'avec une extrême lenteur. Cette

circonstance est particulièrement gênante dans le cas des composés oxaliques, car si l'on cherche à éliminer l'eau par l'effet d'une température plus élevée que 110° , on court le risque de provoquer à la longue une légère décomposition de la substance et le départ d'une certaine quantité de gaz carbonique.

La méthode par perte de poids, n'offrant plus dès lors une absolue certitude, on peut simplement se borner à apprécier la quantité d'eau de cristallisation, après s'être assuré qu'il en existe, en se basant sur la proportion d'iridium que renferme la substance hydratée; le métal précieux se dose très exactement et la différence entre les proportions d'iridium calculées en admettant une molécule d'eau en plus ou en moins, est toujours très supérieure à l'erreur possible dans le dosage de ce métal.

2. *Dosage de l'eau de constitution.*

L'eau de constitution se distingue de l'eau de cristallisation en ce que son départ altère profondément et de manière irréversible les propriétés chimiques des composés qui en renferment; elle ne s'élimine généralement qu'à des températures assez supérieures à 110° .

Je l'ai toujours évaluée en retranchant de la quantité totale d'eau renfermée dans la substance, celle qui disparaît à basse température (100° - 110°) et qu'il y a lieu de considérer comme de l'eau de cristallisation.

Quant à la quantité totale d'eau, elle s'obtient assez exactement par perte de poids, à température élevée, à 300° par exemple, si l'on a le moyen, par un dispositif approprié, de tenir compte des gaz éliminés en même temps que l'eau. Dans ce but, la substance, contenue dans une nacelle, est introduite, après pesée, dans un tube en verre fermé à un bout, et relié par son extrémité ouverte avec une trompe à mercure. Un four à résistance électrique

permet de chauffer ce tube d'une manière aussi lente et aussi intense qu'on le désire.

Après avoir fait dans l'appareil un vide aussi parfait que possible, on s'assure par l'observation du manomètre, qu'aucune rentrée d'air ne se produit. On chauffe alors lentement le tube jusqu'à 250° ou 300°, et l'on maintient cette température pendant 2 ou 3 heures; toute l'eau s'élimine dans ces conditions, en même temps qu'un mélange gazeux constitué presque uniquement par du gaz carbonique. La trompe est remise en activité au moment où l'on cesse de chauffer, et l'on a soin de recueillir dans une éprouvette graduée, humectée d'eau, tout le gaz qu'elle aspire. Lorsque le vide est de nouveau rétabli, on fait l'analyse quantitative du mélange gazeux saturé d'eau, en le soumettant à l'action successive de la potasse, du pyrogallol, du chlorure cuivreux ammoniacal. Cette analyse permet d'en calculer le poids avec une précision très suffisante; d'autre part, une nouvelle pesée de la nacelle et de son contenu fait connaître la perte totale de poids éprouvée par la substance; la différence entre ces deux poids représente celui de l'eau totale.

Il est d'ailleurs possible, en soumettant le résidu solide de la nacelle aux opérations décrites plus loin, d'y doser en outre, soit l'iridium et le métal alcalin, soit même le carbone restant.

3. *Dosage du chlore.*

Le dosage du chlore n'offre pas de difficulté.

Je suppose d'abord qu'il s'agisse de sels alcalins. Deux cas sont à distinguer, suivant que le nombre des atomes de chlore est inférieur ou bien égal ou supérieur à celui des atomes de métal alcalin

Dans le premier cas, la calcination du composé le détruit, laissant tout le chlore fixé au métal alcalin. Si donc on lave le résidu solide, on entraîne dans les eaux

de lavage tout le chlorure alcalin, que l'on dose à l'état de chlorure d'argent.

Si, au contraire, la quantité de métal alcalin ne peut suffire à retenir tout le chlore, la substance placée dans une nacelle en platine, est introduite dans un tube en verre peu fusible qui communique avec un tube en U contenant des perles en verre et une solution de potasse.

Un courant d'hydrogène, bien exempt d'acide chlorhydrique, traverse le tube, puis le système absorbant. On chauffe progressivement, la substance se décompose, une partie du chlore reste fixée sous forme de chlorure au métal alcalin; l'excédent, entraîné à l'état d'acide chlorhydrique, est absorbé par le tube à potasse. Le chlore entraîné et celui du résidu, sont dosés ensemble ou séparément sous forme de chlorure d'argent.

On voit que dans ce dernier cas, si l'on a soin de peser la nacelle avant et après le lavage, la perte de poids fera connaître le poids de chlorure alcalin entraîné. Il sera aisé d'en déduire, en même temps que le poids du chlore, celui du métal alcalin qu'il contient.

Ces procédés seraient en défaut s'il s'agissait de doser le chlore d'un composé ammoniacal; le chlorure d'ammonium est volatil et l'on sait qu'il est à peu près impossible de l'arrêter au moyen de tubes absorbants. La difficulté ne s'est d'ailleurs pas présentée, aucun doute n'étant permis sur la quantité de chlore renfermé dans les sels ammoniacaux que j'ai obtenus.

En revanche, ces procédés s'appliquent sans modification aux sels barytiques; le baryum retient à l'état de chlorure $BaCl^2$, irréductible dans l'hydrogène, tout le chlore qui lui est nécessaire. Tout se passe donc comme dans le cas des métaux alcalins.

Quant aux sels d'argent, lorsqu'on les réduit dans l'hydrogène, ils abandonnent tout leur chlore, laissant comme seul résidu fixe l'iridium et l'argent métalliques.

Il arrive parfois, dans la réduction par l'hydrogène des composés chloro-oxaliques, qu'une faible quantité d'acide oxalique pénètre dans le tube à potasse. Pour éviter la formation d'oxalate d'argent qui fausserait les pesées du chlorure, il est nécessaire, avant d'ajouter l'azotate d'argent, d'aciduler la liqueur potassique par un léger excès d'acide azotique.

4. Dosage du carbone et de l'azote.

Le carbone a toujours été dosé volumétriquement sous forme de gaz carbonique.

Ce procédé s'impose en quelque sorte, le dosage pondéral, après combustion par l'oxyde de cuivre, habituellement usité en Chimie organique, ne pouvant convenir ici à cause du métal alcalin qui retient, sous forme de carbonate mal défini, une quantité de carbone dont l'évaluation serait des plus incertaines.

J'ai vainement essayé, d'autre part, de doser directement l'acide oxalique qu'une ébullition préalable avec l'acide chlorhydrique déplace aisément des substances analysées. Les pertes sont notables et le permanganate devient inutilisable en présence des composés irideux ⁽¹⁾.

Le dosage volumétrique du carbone s'effectue ainsi : La matière pesée est broyée avec cinq ou six fois son poids d'anhydride tungstique préalablement calciné au moufle pour en éliminer tous les produits volatils qu'il pourrait renfermer; cet anhydride tungstique est destiné à déplacer tout le gaz carbonique des carbonates alcalins que fournit la calcination des irido-oxalates.

Le mélange est alors introduit à l'extrémité fermée d'un

(1) L'irido-hexachlorure brun verdâtre $\text{IrCl}_6 \text{K}^3$ est, au contact de $\text{MnO}^4 \text{K}$, immédiatement transformé en iridi-hexachlorure $\text{IrCl}_6 \text{K}^2$, rouge presque noir, qui colore beaucoup plus fortement les liqueurs.

assez long tube de verre peu fusible, puis recouvert, sur une hauteur de 15^{cm} à 20^{cm}, d'oxyde de cuivre sortant du moufle; un bouchon d'amiante maintient ces substances en place.

L'extrémité ouverte du tube, à laquelle on adapte un bon bouchon de caoutchouc, percé d'un trou et bien vaseliné, est alors mise en relation, par un tube en plomb, avec une trompe à mercure.

On fait le vide dans l'appareil et l'on s'assure par l'observation du manomètre qu'il ne se fait aucune rentrée d'air. On chauffe ensuite lentement jusqu'au rouge la partie du tube de verre qui contient l'oxyde de cuivre, en progressant peu à peu vers l'extrémité où se trouve la substance analysée; cette extrémité est, vers la fin, portée au rouge blanc.

Dès que la matière se décompose, la pression intérieure se rétablit; à ce moment la trompe est remise en activité de façon à aspirer lentement le gaz dégagé que l'on reçoit à sa sortie, dans une éprouvette graduée.

On se rend compte qu'un tel dispositif fait passer nécessairement tout le carbone à l'état de gaz carbonique. Il ne reste donc plus qu'à le mesurer comme d'habitude et à s'assurer qu'il est entièrement absorbable par la potasse. S'il ne l'est point, une rentrée d'air s'est produite, et une correction aisée, toujours faible d'ailleurs, permet d'en tenir compte.

Il est clair que si la substance soumise à l'analyse renferme des constituants volatils, du chlore et de l'azote par exemple, la méthode qui vient d'être décrite ne conviendra plus.

Une légère modification la rend toutefois encore utilisable et susceptible de permettre le dosage simultané du carbone et de l'azote.

Il suffit d'introduire, au milieu de la colonne d'oxyde de cuivre, une colonne de cuivre réduit d'environ 10^{cm}; ce

cuivre aura pour effet d'arrêter le chlore, s'il s'en dégage, et de faire passer à l'état d'azote les vapeurs nitreuses qui pourraient se former; quant au gaz ammoniac, s'il y en a, son passage sur l'oxyde de cuivre au rouge suffit à le transformer en azote et en vapeur d'eau.

On ne peut donc recueillir dans le voluménomètre qu'un mélange d'azote et de gaz carbonique, dont on évalue le volume total; le volume restant, après agitation au contact d'une solution de potasse, est celui de l'azote; la différence représente le volume du gaz carbonique absorbé.

Il importe tout particulièrement ici qu'aucune rentrée d'air n'ait eu lieu; on peut s'en assurer en introduisant un peu de pyrogallol dans la potasse en contact avec le résidu d'azote; aucune absorption de gaz ne doit s'ensuivre.

Cette méthode volumétrique, simple à mettre en œuvre, fournit des résultats très satisfaisants et n'exige que de faibles quantités de matière; elle ne permet malheureusement aucun dosage des éléments fixes, iridium et métal alcalin.

C'est la raison pour laquelle je n'ai pu l'utiliser pour l'analyse des quelques composés incristallisables que j'ai rencontrés. Leur hydratation mal définie et variable, enlève toute signification au rapport du poids de gaz carbonique à celui de la substance analysée. Le seul qui importe est le rapport du gaz à l'un des éléments fixes, à l'iridium par exemple, que précisément la méthode ne fournit pas.

J'indiquerai, après avoir décrit ces substances, comment je suis parvenu à connaître leur constitution.

5. *Dosage de l'iridium.*

Les dosages de l'iridium s'effectuent sans difficulté, grâce à la propriété qu'ont tous ses composés d'être détruits, avec mise en liberté du métal précieux, lorsqu'ils

sont fortement chauffés dans un courant d'hydrogène.

Si ces composés sont des irido-oxalates ou bien des irido-chloro-oxalates, le métal alcalin reste dans le résidu fixe sous forme soluble, carbonate ou chlorure. Aussi, des lavages répétés de ce résidu fixe ne laissent-ils rien d'autre que l'iridium facile à peser. Tel est le principe de la méthode.

Il importe, lorsqu'on élimine les sels alcalins, de prendre la précaution de filtrer les eaux de lavage sur un filtre sans cendres qui arrête les fines parcelles d'iridium entraînées. Le filtre, soigneusement lavé, séché, est ensuite incinéré dans le creuset ou la nacelle qui renferme l'iridium.

Cette incinération oxyde toujours quelque peu l'iridium; aussi est-il nécessaire, avant de le peser, de le soumettre à une nouvelle réduction à chaud dans l'hydrogène; on a soin ensuite, durant le refroidissement, de substituer le gaz carbonique à l'hydrogène, afin d'éviter que ce dernier gaz ne reste occlus dans le métal pulvérulent, ce qui accroîtrait de façon sensible son poids.

Si l'on ne néglige aucune de ces précautions, les dosages d'iridium sont particulièrement précis.

6. *Dosage des métaux alcalins et du baryum.*

J'ai toujours dosé le baryum comme les métaux alcalins, en même temps que l'iridium.

Lorsque le résidu fixe de la calcination modérée dans l'hydrogène contient tout le métal alcalin à l'état de chlorure et simplement mélangé à l'iridium, on procède comme je l'ai indiqué à propos des dosages de chlore.

Si tout le métal alcalin n'est pas transformé par la calcination en chlorure, il est partiellement carbonaté; l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique chasse l'acide carbonique, et la dessiccation du résidu ramène au cas précédent. On peut encore dans ce cas,

ajouter l'acide chlorhydrique avant toute calcination; on fait bouillir, on évapore à sec et l'on transforme ainsi, dans tous les cas, les irido-oxalates en irido-hexachlorures, dont l'analyse se fait comme il vient d'être dit; elle exige néanmoins beaucoup moins de précautions, puisqu'aucune déflagration n'est plus à craindre.

Sauf dans le cas du baryum, j'ai souvent remplacé, dans ces opérations, l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; les métaux alcalins sont alors transformés en sulfates qui se dosent comme il vient d'être dit pour les chlorures. Il importe, dans ce cas, de n'avoir dans le creuset, au moment des pesées, qu'un sulfate bien défini, du sulfate neutre uniquement.

Aussi, après évaporation à sec de la matière additionnée d'acide sulfurique, calcine-t-on progressivement jusqu'au rouge sombre; on laisse refroidir; on ajoute du carbonate d'ammonium, et l'on reporte à nouveau la matière au rouge quelques instants; il ne subsiste plus de bisulfate dans ces conditions.

Afin d'éviter pendant les pesées, l'hydratation des sels alcalins, toujours un peu hygroscopiques, j'ai toujours eu soin de placer les creusets et leur contenu à l'intérieur de vases légers, en verre, fermés par un couvercle rodé.

Il est à remarquer qu'aucun de ces procédés ne permettrait le dosage de l'ammonium dans les sels ammoniacaux. On l'effectue ordinairement en faisant bouillir le sel avec un excès d'alcali et recevant l'ammoniaque dégagée dans une solution acide titrée. Je n'ai pas estimé que de tels dosages, qui consomment une notable quantité de matière, fussent nécessaires, le mode de formation et les propriétés des sels ammoniacaux étudiés ne laissant, en effet, aucun doute sur leur nature et la formule qui leur convient.

Je me suis donc borné à doser par dessiccation à 110° l'eau de cristallisation et à contrôler la formule admise

pour ces sels en dosant l'iridium qui constitue l'unique résidu solide de leur calcination.

Je n'ai pas dosé davantage le thallium des sels thalleux, les proportions trouvées pour l'iridium qu'ils contiennent concordant chaque fois d'une manière remarquable avec celle qui correspond à la formule. Ce dosage d'iridium s'effectue sans difficulté, car pour éliminer le thallium, il suffit de calciner le sel thalleux dans un creuset en platine, au rouge vif, jusqu'à ce que la coloration verte de la flamme, due au chlorure thalleux, disparaisse; le résidu fixe, après lavage à l'acide azotique étendu, est uniquement formé d'iridium qu'on pèse après réduction dans l'hydrogène et refroidissement dans le gaz carbonique.

7. Dosage de l'argent.

On ne saurait songer à doser l'argent à l'état de chlorure. Si l'on verse, en effet, de l'acide chlorhydrique sur le sel argentique soumis à l'analyse et pris nécessairement à l'état solide à cause de sa faible solubilité, la transformation de l'argent en chlorure est toujours incomplète, le sel primitif se trouvant protégé par le chlorure formé à ses dépens et qui l'enrobe; cet inconvénient disparaîtrait bien en opérant à chaud avec un excès d'acide chlorhydrique; mais on ne manquerait pas, dans ce cas, de provoquer la formation de l'irido-hexachlorure d'argent, aussi insoluble que le chlorure lui-même.

Aussi l'argent a-t-il toujours été dosé à l'état métallique, en même temps que l'iridium. Dans le creuset même de l'analyse, on commence par précipiter à l'état de chlorure l'argent du sel analysé, en l'additionnant d'acide chlorhydrique. On évapore à sec, et l'on calcine le mélange, puis on le réduit dans l'hydrogène, le refroidissement s'effectuant dans le gaz carbonique. Il reste un résidu blanc métallique formé de l'iridium et de l'argent renfermés dans

le sel analysé. Une double pesée de ce résidu, avant et après des lavages prolongés à l'acide azotique étendu, fait connaître le poids de chacun de ces métaux.

PREMIÈRE PARTIE.

IRIDO-CHLORO-OXALATES ET IRIDO-CHLORO-NITRO-OXALATES.

CHAPITRE I.

Relations générales entre les irido-hexachlorures et les irido-trioxalates. Existence de composés intermédiaires définis.

A. *Considérations théoriques.* — A l'iridium trivalent se rattachent deux types particulièrement importants de composés complexes, les irido-hexachlorures et les irido-trioxalates.

Les premiers, figurés symboliquement par la formule $[\text{IrCl}_6]\text{R}^3$, où R désigne un métal monovalent, sont connus depuis fort longtemps et constituent pour le chimiste qui étudie l'iridium des matières premières fréquemment employées.

Quant aux irido-trioxalates, représentés de même par la formule $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{R}^3$, leur découverte récente ⁽¹⁾ a resserré le lien déjà fort étroit qui, depuis la réalisation des aluns d'iridium ⁽²⁾, rattachait ce métal précieux au groupe des métaux trivalents voisins du fer. Tous les métaux qui forment des aluns ⁽³⁾, donnent en effet des

⁽¹⁾ GIALDINI, *loc. cit.*

⁽²⁾ MARINO, *Gazz. chim. ital.*, 3^e série, t. XXXII, 1902, p. 511, et *Zeit. an. Chem.*, t. XLII, 1904, p. 213.

⁽³⁾ Exception faite toutefois pour le gallium et l'indium qui à ma connaissance, n'ont été l'objet d'aucune recherche dans ce sens.

composés oxaliques complexes appartenant au type des irido-trioxalates, dont l'importance, au point de vue d'une classification, ne le cède guère dès lors à celle du groupe fondamental des aluns.

On peut se demander quels rapports existent entre ces irido-hexachlorures et ces irido-trioxalates. Certaines de leurs propriétés les rapprochent autant que l'analogie évidente de leurs formules; c'est ainsi, par exemple, que la dissimulation à leurs réactifs habituels du radical chloré Cl^2 et du radical oxalique C^2O^4 est complète. Avec les irido-hexachlorures, l'azotate d'argent ne fournit pas de chlorure d'argent, mais bien le sel $[\text{IrCl}^6]\text{Ag}^3$; de même l'irido-trioxalate potassique traité par le chlorure de baryum ne donne pas d'oxalate, mais uniquement le bisirido-trioxalate tribarytique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^2\text{Ba}^3$.

De telles analogies dans les réactions essentielles ne vont pas généralement sans une ressemblance profonde dans la structure, et il semble naturel de penser que, dans la constitution de ces deux types de molécules, le radical chloré Cl^2 doit jouer exactement le rôle du radical oxalique C^2O^4 , bivalent comme lui.

S'il en est bien ainsi, il doit être évidemment possible de substituer progressivement ces deux radicaux l'un à l'autre et de réaliser ces deux types intermédiaires de combinaisons :



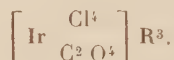
qui figurent les deux étapes prévues de cette substitution.

Cela devait paraître d'autant plus probable que, dès 1901, l'action de l'oxalate neutre de potassium sur l'irido-hexachlorure, avait fourni à M. Vèzes un sel potassique complexe, paraissant offrir les caractères d'un composé

défini et qui répondait à la formule $\left[\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{Cl}^2 \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{smallmatrix} \right] \text{K}^3, \text{H}^2\text{O}.$

C'est l'étude de ce composé qui a fait l'objet de mes premières recherches. J'ai voulu tout d'abord m'assurer qu'il constituait un composé défini assez stable pour se prêter à des doubles décompositions n'altérant pas le radical acide irido-dichloro-dioxalique $\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2$, mais changeant seulement le métal alcalin qui lui est uni. Il en est résulté toute une série d'irido-dichloro-dioxalates, et, fait plus intéressant, l'obtention sous forme cristallisée de l'acide irido-dichloro-dioxalique $\left[\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{Cl}^2 \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{smallmatrix} \right] \text{H}^3$ qui leur est commun.

J'ai recherché ensuite dans quelles conditions il fallait se placer pour obtenir l'autre type intermédiaire de combinaisons constitué par les irido-tétrachloro-oxalates



Je me suis livré à leur égard, à des recherches parallèles aux précédentes, qui m'ont conduit à de semblables résultats.

C'est à divers titres que l'étude de ces combinaisons peut offrir de l'intérêt.

Tout d'abord, leur existence paraît particulièrement propre à établir l'identité de constitution de ces deux types importants de combinaisons, les irido-hexachlorures et les irido-trioxalates.

Elle permet, en outre, d'examiner par quelle progression se fait le passage des propriétés (couleur, stabilité, etc.) qui caractérisent les premiers à celles que présentent les seconds.

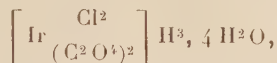
J'avais même pensé à ce propos, que l'étude cristallographique de ces substances ne manquerait pas de fournir l'occasion d'intéressantes observations. Elle devait, en

effet, porter sur des composés à constitution compliquée et à poids moléculaire élevé que l'on pouvait légèrement modifier de diverses façons, soit en changeant le métal alcalin, soit l'un des constituants acides. C'est la raison pour laquelle j'ai établi des séries de ces sels assez complètes, portant sur tous les métaux alcalins.

L'imperfection trop fréquente des cristaux obtenus, qu'il faut peut-être attribuer aux trop faibles quantités de matière dont je disposais, n'a malheureusement permis que d'assez rares mesures. Sauf quelques relations d'isomorphisme aisées à prévoir, il ne saurait en résulter aucune remarque ayant une portée générale.

Dans le même but, j'ai essayé, sans succès d'ailleurs, d'obtenir les sels alcalino-terreux des mêmes séries; ces sels, ceux de baryum et de calcium tout au moins, ne cristallisent point, et leur existence même me semble douteuse. Aussi, n'ai-je point cru devoir pousser plus loin leur étude.

En se plaçant à un autre point de vue, la réalisation, sous forme nettement cristallisée, d'un acide relativement aussi stable que l'acide irido-dichloro-dioxalique

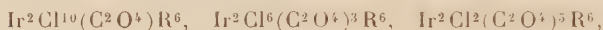


met tout à fait hors de doute l'existence parfois contestée des acides complexes formés par les métaux du platine. On s'est quelquefois refusé à considérer les dérivés complexes de ces métaux comme les sels d'acides complexes ayant une existence propre, pour n'y voir que de simples sels doubles, ce dont témoigne l'emploi encore fréquent de la notation dualistique pour représenter de telles combinaisons.

Il n'est peut-être pas sans intérêt de remarquer enfin que je n'ai jamais pu obtenir des composés irido-chloro-oxaliques présentant, entre le nombre de radicaux chlorés

Cl^2 et celui des radicaux oxaliques C^2O^4 , des rapports autres que les deux prévus au début et tous deux réalisés $\text{Cl}^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^2$ et $\text{Cl}^4 (\text{C}^2\text{O}^4)$.

Ne faut-il pas voir, dans cette circonstance, sinon une preuve, du moins un sérieux argument en faveur de l'adoption des formules qui n'ont qu'un seul atome d'iridium? Les formules à 2 atomes d'iridium, telles que $\text{Ir}^2 \text{Cl}^{12} \text{R}^6$ pour les irido-hexachlorures et $\text{Ir}^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^6 \text{R}^6$ pour les irido-trioxalates, formules qui sont encore en usage, semblent bien impliquer, en effet, l'existence de ces combinaisons intermédiaires



que je n'ai jamais rencontrées malgré la variété des circonstances réalisées dans mes recherches.

Un tel argument ne paraîtra sans doute pas inutile pour confirmer une opinion qui prévaut de plus en plus, mais qui, jusqu'ici, repose uniquement sur l'interprétation hypothétique de mesures physico-chimiques, telles que les observations cryoscopiques de Gialdini (*loc. cit.*) conduisant cet auteur à admettre qu'en solution aqueuse, la molécule d'irido-trioxalate triargentique est dissociée en quatre ions



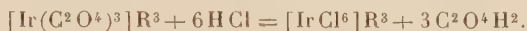
B. Relations expérimentales. — Pour obtenir les deux types prévus de combinaisons intermédiaires, irido-dichloro-di-oxalates et irido-tétrachloro-oxalates, il semble *a priori* qu'on puisse partir de l'un quelconque des sels extrêmes, des irido-hexachlorures aussi bien que des irido-trioxalates.

On va voir que, si les échanges de radicaux chlorés et oxaliques sont aisés à réaliser dans les deux sens, ils ne se règlent pas tous avec la même facilité et ne conduisent nullement aux mêmes résultats.

Le sens dans lequel ils s'accomplissent dépend essentiellement de la réaction acide ou neutre du milieu.

Réaction en milieu acide. — En milieu acide, seule la substitution du chlore au radical oxalique est possible; elle est, d'ailleurs, toujours totale.

L'acide oxalique, en effet, n'a aucune action, ni à froid ni à chaud, sur les irido-hexachlorures, mais si l'on fait bouillir, au contraire, de l'acide chlorhydrique même étendu, avec un irido-oxalate ou un irido-chloro-oxalate quelconque, ces sels sont en quelques instants transformés en irido-hexachlorures ⁽¹⁾, avec élimination de tout leur acide oxalique. On a, par exemple, avec les irido-trioxalates



A basse température, l'acide chlorhydrique agit tout autrement; il n'altère nullement le radical irido-trioxalique et son action est simplement celle d'un acide fort, puisqu'elle se borne au partage du métal alcalin avec formation d'un irido-trioxalate biacide



Si la température n'est pas très basse, si elle atteint 20° ou 30°, les deux actions précédentes se superposent et l'on obtient à la fois de l'irido-trioxalate biacide et de l'irido-hexachlorure, une proportion d'autant plus grande de ce dernier que la température est plus élevée.

Il ne me paraît pas possible de modérer cette action chlorurante de l'acide chlorhydrique. Aux températures les plus variées et pour des concentrations très différentes

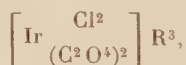
(1) Dans le cas des sels potassiques, l'irido-hexachlorure ainsi obtenu par cristallisation en milieu acide forme un nouvel hydrate $\text{IrCl}_6 \text{ K}^3, \text{H}^2\text{O}$, qu'on n'avait pas encore signalé et dont on trouvera la description sommaire à la fin du Chapitre.

de cet acide, je n'ai jamais observé aucune trace d'un irido-chlorooxalate intermédiaire.

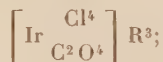
Réaction en milieu neutre. — Il n'en est plus de même si l'on opère en milieu neutre.

La substitution du radical oxalique en chlore s'effectue seule dans ce cas. On la réalise en faisant bouillir une solution aqueuse renfermant l'oxalate neutre et l'irido-hexachlorure du même métal alcalin; mais, quelles que soient la durée de l'opération, la température et quelque grand que soit l'excès d'oxalate, la substitution est toujours incomplète.

Selon la nature du métal alcalin qui neutralise le milieu, cette substitution s'arrête soit à l'irido-dichloro-dioxalate



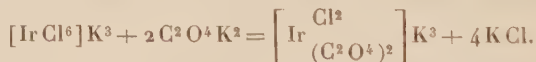
soit à l'irido-tétrachloro-oxalate



jamais les deux sels ne sont obtenus à la fois.

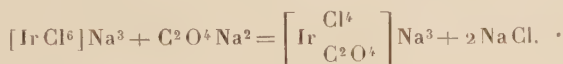
A cet égard, je n'ai examiné que le cas des sels de potassium et de sodium, l'emploi de ces deux sels ayant fourni les deux types prévus d'irido-chloro-oxalates.

Avec les sels potassiques, irido-hexachlorure et oxalate neutre, on obtient toujours l'irido-dichloro-dioxalate ⁽¹⁾

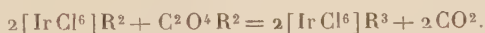


(1) En présence d'un grand excès d'oxalate, on recueille parfois cependant quelques rares cristaux orangés, rhomboédriques, renfermant un peu moins de 1 atome de chlore par atome d'iridium, assez voisins par suite des irido-trioxalates, mais qui ne paraissent pas constituer un composé défini.

L'oxalate neutre de sodium altère moins profondément l'irido-hexachlorure trisodique et ne fournit que l'irido-tétrachloro-oxalate



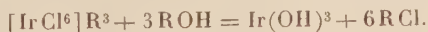
Il est possible, d'ailleurs, dans les deux cas, de remplacer les irido-hexachlorures $\text{IrCl}^6 \text{R}^3$ par les iridi-hexachlorures correspondants $\text{IrCl}^6 \text{R}^2$, à la condition d'ajouter en plus la quantité d'oxalate neutre nécessaire pour transformer au préalable ceux-ci en sels irideux, suivant la réaction signalée par M. Vèzes :



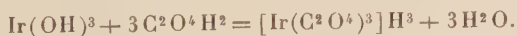
Quant aux chlorures alcalins, ils sont sans action sur les irido-oxalates.

J'ajouterai que j'ai vainement essayé d'obtenir les irido-chloro-oxalates par l'action réciproque des irido-hexachlorures et des irido-trioxalates pris dans la proportion voulue pour obtenir l'un ou l'autre des sels intermédiaires. Même sous l'effet d'une ébullition prolongée, ces deux sels ne réagissent point l'un sur l'autre. Après dessiccation de la liqueur, on les retrouve tous deux parfaitement inaltérés.

Il est intéressant de remarquer enfin que la substitution totale du radical oxalique au chlore, c'est-à-dire en fait la préparation même des irido-trioxalates, ne s'effectue que par voie indirecte. En principe, l'action d'un alcali sur un irido-hexachlorure sépare d'abord, sous forme d'hydrate $\text{Ir}(\text{OH})^3$, l'iridium du chlore



Cet hydrate, par dissolution dans l'acide oxalique, est transformé ensuite en acide irido-trioxalique



En réalité, les réactions sont un peu moins simples à cause de l'oxydation inévitable de l'hydrate irideux.

Note sur l'irido-hexachlorure tripotassique monohydraté



Ce sel se présente en cristaux bruns orthorhombiques quasi quadratiques, limités par les faces h^1 (100), g^1 (010), a^1 (101), b^1 (111), remarquablement planes et brillantes.

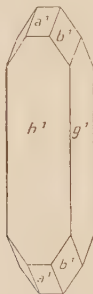


Fig. 1.

Paramètres : $a : b : c = 1,0307 : 1 : 1,3028$.

Angles des normales.

	Calculé.	Observé.
$h^1 a^1$ (100) (101).....	fond	$38^\circ 21'$
$b^1 g^1$ (111) (010).....	fond	$51^\circ 3'$
$b^1 h^1$ (111) (100).....	$52^\circ 25'$	$52^\circ 29'$
$a^1 b^1$ (101) (111).....	$38^\circ 57'$	$38^\circ 59'$

Analyse. — $0^g,1936$ de matière chauffée à 100° jusqu'à poids constant perd $0^g,0076$ d'eau. Après réduction dans H, il reste un résidu pesant $0^g,1480$, formé de $0^g,0685$ d'Ir et de $0^g,0795$ de KCl contenant $0^g,0417$ de K et $0^g,0378$ de Cl. L'hydrogène entraîne, en outre, $0^g,0376$ de Cl.

	Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	35,38
6 Cl.....	212,8	38,96
3 K.....	117,3	21,53
H ² O.....	18,0	3,82

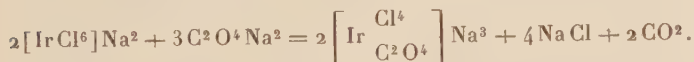
CHAPITRE II.

Irido-tétrachloro-oxalates
et acide irido-tétrachloro-oxalique:

MODES DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Formation du sel sodique. — Comme je l'ai très succinctement indiqué dans le précédent Chapitre, l'irido-tétrachloro-oxalate trisodique s'obtient en mélangeant en solution aqueuse 2^{mol} d'iridi-hexachlorure disodique et 3^{mol} d'oxalate neutre de sodium. La liqueur chauffée verdit d'abord et fournit un abondant dégagement de gaz carbonique, le sel iridique devenant irideux. On la porte ensuite à l'ébullition pendant quelques minutes jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte rouge brun définitive, puis on la concentre à chaud. Dès qu'apparaissent à la surface les premiers indices d'une cristallisation commençante, on laisse refroidir, il se forme alors un abondant dépôt de chlorure de sodium, accompagné du léger excès d'oxalate introduit au début.

La liqueur rouge, séparée par filtration de ce dépôt, contient principalement l'irido-tétrachloro-oxalate trisodique résultant de la réaction



Il n'a malheureusement pas été possible d'isoler ce nouveau sel sodique. Tout essai de cristallisation par évaporation, à chaud ou à froid, fournit une masse rouge brun, visqueuse ou sèche, suivant qu'on opère à l'air libre ou sur l'acide sulfurique; elle enrobe une multitude de petits cristaux cubiques de sel marin que je n'ai pu éliminer.

Transformation du sel sodique dans les divers sels alcalins. — Bien que ce composé sodique incristallisable n'ait pu être

isolé, il ne saurait subsister aucun doute sur sa nature. Cela résulte avec évidence de ce qu'il fournit, par exemple, grâce au simple échange des métaux alcalins, l'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique, parfaitement cristallisé et très aisé à identifier avec certitude.

Si l'on ajoute, en effet, à la liqueur incristallisable rouge du chlorure de potassium en excès, aucun changement de couleur ne se manifeste, mais la nouvelle solution évaporée ne tarde pas à donner d'abondants cristaux prismatiques nettement formés, d'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique.

On comprend que, si l'on remplace le chlorure de potassium par d'autres chlorures alcalins, on puisse obtenir de même les divers irido-tétrachloro-oxalates correspondants, à la condition toutefois que ceux-ci soient, comme le sel potassique, moins solubles que le sel sodique. Cette condition est satisfaite pour les sels de rubidium, de césium, d'ammonium.

Malheureusement, on n'obtient pas ainsi des produits d'une pureté parfaite. A cause d'une syncrystallisation assez inattendue du sel sodique et des autres sels alcalins, ceux-ci sont impurs et ne pourraient être à peu près débarrassés du sel sodique que par une série de cristallisations fractionnées. Un tel procédé de purification serait pénible et dispendieux. Aussi ne l'ai-je, à vrai dire, utilisé que pour le sel potassique.

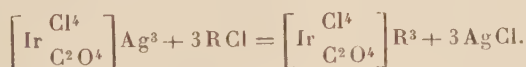
Emploi de l'irido-tétrachloro-oxalate triargentique. — Le meilleur procédé pour obtenir dans un état de pureté satisfaisante les divers irido-tétrachloro-oxalates consiste à passer par l'intermédiaire du sel d'argent.

Le sel potassique en solution, même mélangé de sel sodique, fournit, lorsqu'il est additionné d'un excès de nitrate d'argent, un précipité insoluble d'irido-tétrachloro-oxalate triargentique et la liqueur se décolore. Ce précipité, marron

clair, est facile à laver avec tout le soin désirable; il devient colloïdal et trouble les eaux de lavage, dès que sa purification est suffisante.

Les chlorures et les oxalates sont, dans cette réaction, les seules impuretés du sel potassique qu'il faut éviter. Ils fourniraient, en effet, des composés argentiques insolubles eux aussi et dont on ne pourrait ensuite débarrasser l'irido-tétrachloro-oxalate. C'est pourquoi on ne saurait songer à faire le sel d'argent directement à partir du sel sodique primitif, toujours accompagné comme on l'a vu, d'oxalate et surtout de chlorure de sodium. Le sel potassique, au contraire, s'obtient sans difficulté, bien exempt de ces impuretés gênantes; peu importe qu'il soit en partie sodé.

Si maintenant, sur ce sel d'argent mis en suspension dans un peu d'eau, on verse un chlorure alcalin quelconque, en quantité juste suffisante pour précipiter tout l'argent à l'état de chlorure et si l'on favorise la double décomposition par une vive agitation et une légère élévation de la température, on constatera l'apparition d'une intense couleur rouge brun, qui manifeste la formation de l'irido-tétrachloro-oxalate alcalin soluble

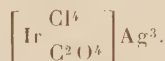


La liqueur débarrassée du chlorure d'argent par filtration, puis doucement évaporée, fournit le nouveau sel, exempt d'impuretés.

Caractère complexe des irido-tétrachloro-oxalates. — Ces sels, au même titre que les irido-hexachlorures et les irido-trioxalates, se rangent parmi les combinaisons dites complexes.

Ni le radical chloré, ni le radical oxalique, ni l'iridium lui-même ne sont, en effet, décelés dans ces composés par

leurs réactifs habituels. L'azotate d'argent versé dans la solution d'un irido-tétrachloro-oxalate quelconque fournit aussitôt un précipité; mais celui-ci n'est pas le chlorure d'argent. On verra plus loin que c'est l'irido-tétrachloro-oxalate triargentique



Quant au chlorure de baryum, si souvent employé pour reconnaître les oxalates, il ne fournit ni à froid ni à chaud, et bien que la liqueur soit neutre, aucun précipité. L'iridium, métal lourd, n'est pas non plus immédiatement précipité sous forme d'hydrate par l'addition d'un alcali.

Ces trois constituants, iridium, radical chloré Cl^2 , radical oxalique $\text{C}^2 \text{O}^4$ ne jouent donc pas, dans les irido-tétrachloro-oxalates, le rôle qui est habituellement réservé aux métaux lourds et aux radicaux acides dans les combinaisons simples ou même dans les sels doubles ordinaires. Leurs caractères s'effacent donc, du moins dans les conditions ordinaires des réactions, pour ne laisser subsister que ceux du radical irido-tétrachloro-oxalique $[(\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^4))]$ plus complexe, qui se retrouve dans tous les irido-tétrachloro-oxalates et dans l'acide irido-tétrachloro-oxalique, dont ils sont les sels proprement dits.

Irido-tétrachloro-oxalate tripotassique.

Caractères cristallographiques. — L'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique cristallise en prismes orthorhombiques présentant les faces m (110), h^1 (100), g^1 (010), e^1 (011), a^1 (101), allongés suivant la zone mm , parfois déformés par un rétrécissement de leur partie médiane. Les faces m sont toujours développées, mais les faces a^1 manquent ou sont très réduites. Ces cristaux sont souvent aplatis suivant h^1 et limités par le contour hexagonal

$g^1 e^1$; plus rarement, ils sont aplatis suivant g^1 et limités alors par le contour rectangulaire $h^1 e^1$.

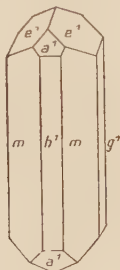


Fig. 2.

Paramètres : $a : b : c = 0,6251 : 1 : 0,5362$.

Angles des normales.

	Calculé.	Observé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	fond	$64^{\circ} 1'$
$mm(110)(\bar{1}00)$	$115^{\circ} 59'$	$115^{\circ} 54'$
$e^1 e^1(011)(0\bar{1}1)$	fond	$56^{\circ} 24'$
$a^1 a^1(101)(\bar{1}01)$	$81^{\circ} 14'$	$81^{\circ} 31'$
$me^1(110)(011)$	$75^{\circ} 29'$	$75^{\circ} 38'$
$ma^1(110)(101)$	$56^{\circ} 29'$	$56^{\circ} 20'$
$e^1 a^1(011)(101)$	$48^{\circ} 0'$	$47^{\circ} 53'$

La bissectrice aiguë est normale à p ; le plan des axes parallèle à g^1 . Dispersion faible : $\rho < \nu$. Dans l'air, l'angle des axes est $94^{\circ} 40'$. Cristaux négatifs.

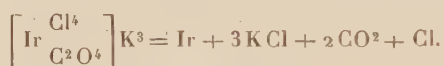
Pléochroïsme insensible dans p , très notable dans h^1 ou g^1 , les cristaux paraissant jaunes pour les vibrations normales à la base p et bruns rouges pour des vibrations parallèles.

Propriétés. — L'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique solide est parfaitement stable ⁽¹⁾ à la température ordinaire.

(1) Ici, comme ailleurs dans tout ce qui suit, le mot *stable* n'est pas pris dans le sens thermodynamique. Il signifie que, dans les conditions dont il s'agit, suffisamment éloignées des conditions d'équilibre vrai, le composé peut subsister sans altération, grâce à un état de contrainte chimique ou de faux équilibre.

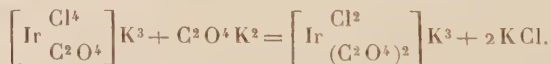
Chauffé au-dessus de 100° , même à 130° , il ne perd que des quantités inappréciables d'eau et ce n'est que vers 170° qu'il se déshydrate entièrement, avec lenteur toutefois, perdant en tout une molécule d'eau. Il forme alors une masse pulvérulente, d'une teinte marron clair. Si l'action de la chaleur est trop brusque, le sel décrépite et se réduit en une poudre brun verdâtre.

A température plus élevée, la masse foisonne légèrement puis, peu après, déflagre sans projection de matière, laissant un résidu noir grisâtre, formé d'iridium et de chlorure potassique



L'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther est, au contraire, très soluble dans l'eau à laquelle il communique une belle couleur rouge brun, paraissant jaune sous une faible épaisseur ou par une grande dilution. La solubilité dans l'eau croît lorsque la température s'élève, et les solutions aqueuses, concentrées ou étendues, sont très stables, aussi bien à l'ébullition qu'à froid.

L'acide oxalique est sans action, mais l'oxalate neutre de potassium ne tarde pas, à l'ébullition, à remplacer par un groupe oxalique la moitié du chlore contenue dans l'irido-tétrachloro-oxalate, formant ainsi l'irido-dichloro-dioxalate



Analyse. — L'iridotétrachlorooxalate de potassium desséché à froid sur du papier à filtres admet pour formule



I. 0^g, 3120 de substance calcinée dans un courant d'hydrogène

laisse un résidu pesant 0^g,2317 formé de 0^g,1124 d'iridium et de 0^g,1193 de KCl, qui contient 0^g,0625 de K et 0^g,0568 de Cl; le courant d'hydrogène entraîne 0^g,0219 de Cl.

II. 0^g,2254 de substance calcinée dans un courant d'H laisse un résidu pesant 0^g,1714 formé de 0^g,0818 de Ir et de 0^g,0896 de KCl, contenant 0^g,0470 de K.

III. 0^g,5076 de substance calcinée au rouge en présence d'acide tungstique dégage 0^g,0866 de CO².

IV. 0^g,4470 de substance perd à 170° 0^g,0147 d'eau; calcinée dans un courant d'hydrogène, elle fournit 0^g,3310 d'un résidu formé de 0^g,1567 d'iridium et de 0^g,1743 de KCl, renfermant 0^g,0914 de K et 0^g,0829 de Cl.

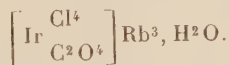
V. 0^g,2662 de substance calcinée dans l'hydrogène, puis lavée laisse 0^g,0949 de Ir.

Calculé pour 100.		Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Ir.....	193,1 34,59	36,0	36,3	»	35,0	35,6
4 Cl	141,8 25,40	25,2	»	»	»	»
2 CO ² ...	88,0 15,77	»	»	16,9	»	»
3 K.....	117,3 21,01	20,0	20,9	»	20,5	»
H ² O ...	18,0 3,23	»	»	»	3,3	»

Irido-tétrachloro-oxalate trirubidique.

Ce sel se présente toujours en aiguilles microscopiques formant des amas hérissés en tous sens ou des houpes soyeuses éteignant parallèlement à leur longueur et offrant un pléochroïsme tout à fait semblable à celui du sel potassique. Il paraît tout à fait vraisemblable que ces deux sels, qui, en toute circonstance, se comportent de même, sont isomorphes.

Analyse. — L'irido-tétrachloro-oxalate trirubidique, séché à froid sur du papier à filtres, est représenté par la formule



0^g,1434 de substance maintenue à 150° jusqu'à poids constant a perdu 0^g,0023 d'eau; calcinée dans l'hydrogène, elle laisse un

résidu pesant 0^g,1151 formé de 0^g,0405 de Ir et de 0^g,0746 de RbCl contenant 0^g,0527 de Rb.

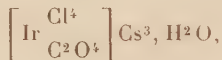
		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	27,69	28,24
3 Rb.....	256,3	36,76	36,76
H ² O.....	18,0	2,59	1,60

Irido-tétrachloro-oxalate tricæsique.

Ce sel affecte le plus souvent la forme de minces lamelles rectangulaires, souvent mâclées à angle droit, éteignant en nicols croisés parallèlement aux côtés du rectangle et n'offrant qu'un pléochroïsme peu marqué.

Il se comporte en toutes circonstances comme les sels de potassium et de rubidium. Sa solubilité dans l'eau, à température égale, paraît toutefois inférieure à celle de ces derniers.

Analyse. — L'irido-tétrachloro-oxalate tricæsique, séché à froid sur du papier à filtres, répond à la formule



0^g,1059 de substance calcinée dans un courant d'hydrogène laisse un résidu pesant 0^g,0883, formé de 0^g,0254 d'iridium et de 0^g,0629 de CsCl qui contient 0^g,0496 de Cs.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	23,00	23,98
3 Cs.....	398,4	47,47	46,88
H ² O.....	18,0	2,14	1,22

Irido-tétrachloro-oxalate triammonique.

Ce sel présente le même aspect que les sels de potassium, de rubidium et de cæsium qui viennent d'être décrits et possède toutes leurs propriétés générales. En raison toutefois de la volatilité du chlorure d'ammonium, l'action de la

chaleur offre quelques particularités; le sel chauffé progressivement se déshydrate; puis, subissant une sorte de fusion, se décompose en laissant échapper d'épaisses fumées blanches de chlorure d'ammonium. Le résidu fixe est formé d'iridium pur, métallique.

Analyse. — L'irido-tétrachloro-oxalate triammonique, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



0^g,1226 de substance maintenue à 150°-160° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0016 d'eau. Après calcination au rouge et réduction dans H, il reste 0^g,0480 de Ir.

	Calculé.	Trouvé.
	pour 100.	pour 100.
Ir.	193,1	39,02
		40,7

Irido-tétrachloro-oxalate trithalleux.

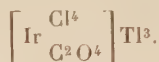
Préparation. — On obtient ce composé, comme le sel d'argent, en versant un excès de nitrate thalleux dans une solution tiède d'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique.

Propriétés. — Après lavages et dessiccation du précipité obtenu, il forme une masse pulvérulente de couleur marron, très adhérente, dont l'aspect satiné rappelle assez bien le bisulfure d'étain. Examiné au microscope, il apparaît sous la forme de très petites lamelles allongées à contour hexagonal, faiblement biréfringentes, présentant un pléochroïsme notable, s'éteignant en nicols croisés dans la direction de l'allongement.

Sous l'action de la chaleur, ce composé, qui est anhydre, noircit assez brusquement et répand à ce moment des fumées blanches de chlorure thalleux qui colorent les flammes en vert; il reste comme résidu un mélange d'iridium et de chlorure thalleux qui, sous l'action d'une

calcination prolongée volatilisant ce dernier, se réduit à l'iridium.

Analyse. — La matière, séchée à froid, sur du papier à filtres, admet pour formule



0^g,1105 de substance, calcinée longuement au rouge vif, laisse un résidu d'iridium pesant 0^g,0203.

	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Ir.....	193,1	18,37

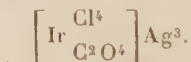
Irido-tétrachloro-oxalate triargentique.

L'irido-tétrachloro-oxalate triargentique, préparé comme il a été dit au début de ce Chapitre, forme une masse friable amorphe, d'une teinte brun grisâtre très claire. On ne parvient à lui donner une texture cristalline que par un séjour extrêmement long au contact de l'eau pure qui, sans doute, favorise la cristallisation grâce à un faible pouvoir dissolvant. La teinte de la matière cristallisée est plus foncée que celle de la matière amorphe et se rapproche beaucoup de celle du sel thalleux.

L'irido-tétrachloro-oxalate triargentique est très stable à l'air et à la lumière. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, mais il se dissout aisément dans l'ammoniaque.

Chauffé progressivement, il brunit puis déflagre brusquement, sans projection, laissant un résidu noir formé d'iridium et de chlorure d'argent.

Analyse. — L'irido-tétrachloro-oxalate triargentique, séché à froid sur du papier à filtres, est anhydre; il admet pour formule



1^o 0^e,2576 de substance, calcinée dans un courant d'hydrogène, laisse un résidu pesant 0^e,1787 formé de 0^e,0682 d'iridium et de 0^e,1005 d'argent.

2^o 0^e,1318 de substance, calcinée dans un courant d'hydrogène, laisse un résidu pesant 0^e,0915 formé de 0^e,0341 d'iridium et de 0^e,0574 d'argent.

		Calculé pour 100.	Trouvé.	
			I.	II.
Ir	193,1	25,86	26,47	25,87
3 Ag	323,7	43,35	42,90	43,55

Acide irido-tétrachloro-oxalique.

Préparation. — Le principal intérêt qu'offre le sel argentique est assurément qu'il permet d'isoler l'acide irido-tétrachloro-oxalique commun à tous les sels qui viennent d'être étudiés.

Il suffit, en effet, pour obtenir cet acide, de verser sur le sel d'argent solide une solution à peu près normale d'acide chlorhydrique en quantité juste suffisante pour transformer en chlorure la totalité de l'argent. On agite très longuement le mélange, puis on sépare par filtration la liqueur, rouge qui s'est formée, du chlorure insoluble. Cette liqueur rapidement évaporée à froid, par le vide, sur l'acide sulfurique, cristallise incomplètement et présente dans une masse amorphe, ayant l'aspect d'un vernis brun rouge, un très grand nombre de cristaux microscopiques.

Propriétés. — Ces cristaux forment des lamelles hexagonales allongées, dont tous les angles sont voisins de 120°.

L'une des directions d'extinction est parallèle à l'allongement. Le pléochroïsme est très sensible : dans la direction de l'allongement, la teinte est jaunâtre; elle est brun rouge dans la direction perpendiculaire.

Tous ces caractères et jusqu'à la valeur numérique des angles, se retrouvent dans le sel potassique. La ressemblance entre les deux composés est si parfaite, qu'on

pourrait s'y méprendre si le mode même de préparation de ces nouveaux cristaux n'excluait la présence du potassium; leur instabilité relative ne permettrait, du reste, aucune confusion avec le sel potassique, remarquablement stable.

Je n'ai malheureusement jamais pu obtenir une cristallisation de la substance plus favorable à l'étude; les minces lamelles observées étaient trop petites et enrobées d'une masse trop visqueuse pour en être séparées, même approximativement. Mais on ne saurait douter que cette substance, en partie amorphe, en partie cristallisée, ne constitue l'acide irido-tétrachloro-oxalique



Cela résulte avec évidence autant de son mode de préparation que de ses propriétés essentielles. L'étude et le dosage que j'ai faits des produits de sa décomposition apporteront d'ailleurs à cette assertion toutes les confirmations analytiques nécessaires.

Si l'on verse, en effet, du carbonate neutre de potassium dans une solution récemment préparée comme il vient d'être dit, une vive effervescence se produit et des houppes d'aiguilles brunes apparaissent bientôt, qu'il est aisé d'identifier avec l'irido-tétrachloro-oxalate tripotassique.

On obtient exactement les mêmes aiguilles, si l'on remplace le carbonate de potassium par le chlorure et même par le sulfate du même métal; dans ce dernier cas, les cristaux bruns exposés à l'air restent imprégnés d'acide sulfurique.

La liqueur rouge provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel triargentique renferme donc un acide, et cet acide est assez fort pour déplacer les acides chlorhydrique et sulfurique. La nature du sel recueilli montre que cet acide ne peut être que l'acide irido-tétrachloro-oxa-

lique. D'autre part, le fait que l'iridium passe en totalité à l'état d'irido-tétrachloro-oxalate ne permet pas d'admettre que la masse amorphe et les cristaux du résidu desséché soient deux substances distinctes; il ne faut voir dans cette hétérogénéité physique que le résultat d'une simple difficulté de cristallisation; j'ai d'ailleurs pu, en réglant la vitesse de l'évaporation, réduire la partie amorphe à une fraction minime de la masse.

L'acide irido-tétrachloro-oxalique est très soluble dans l'eau, même à froid; il présente une faible solubilité dans l'alcool et dans l'éther qui se colorent légèrement à son contact.

Quelques secondes d'ébullition avec l'acide chlorhydrique le transforment en acide irido-hexachlorhydrique $\text{Ir Cl}^6 \text{H}^3$.

Instabilité et mode de décomposition de l'acide irido-tétrachloro-oxalique. — L'étude des diverses propriétés de cet acide ne peut être que difficilement poursuivie en raison de son instabilité. Il en résulte même une cause d'incertitude qu'il ne faut jamais perdre de vue si l'on ne veut point courir le risque d'attribuer à cet acide ce qui n'est dû qu'aux produits de sa décomposition.

L'acide irido-tétrachloro-oxalique séché, en partie cristallisé, conserve son aspect aussi longtemps qu'on le maintient dans une atmosphère sèche. Mais si on le reprend par l'eau, une nouvelle évaporation, même rapide, ne fournit plus les lamelles hexagonales déjà décrites; il n'apparaît plus que de belles aiguilles incolores, efflorescentes, d'acide oxalique et la liqueur-mère, de même teinte que l'acide primitif, s'épaissit sans jamais cristalliser.

Une telle altération peut, du reste, s'effectuer dans le cours même de la première dessiccation, si celle-ci s'opère avec lenteur ou si la liqueur est quelque peu chauffée.

Pour faire l'étude de la nouvelle combinaison rouge et

incristallisable que fournit cette décomposition spontanée de l'acide primitif, il importait tout d'abord d'en éliminer avec soin tout l'acide oxalique libre. Après bien des essais, j'ai procédé comme il suit :

La matière, soigneusement desséchée à froid et maintenue dans un dessiccateur à acide sulfurique, est additionnée d'éther absolu, dissolvant médiocre, mais suffisant de l'acide oxalique, surtout si ce dernier est effleuri; cet éther, qui paraît s'hydrater aux dépens de la substance rouge, ne tarde d'ailleurs pas à prendre une très légère teinte rougeâtre; on le recueille alors avec soin, puis on le remplace par une égale quantité d'éther pur. Quatre ou cinq lavages ainsi conduits n'entraînent que des pertes inappréciables de matière rouge, mais dissolvent tout l'acide oxalique. Si l'on reprend, en effet, par l'eau, puis dessèche le résidu rouge insoluble, il garde maintenant l'aspect parfaitement homogène d'un vernis fragmenté en écailles, d'un rouge brun verdâtre et l'examen au microscope polarisant, pas plus que l'emploi de réactifs appropriés, n'y révèlent aucune trace notable de cet acide libre.

Cette matière incristallisable, très soluble dans l'eau, est si nettement déliquescente, qu'exposée à l'air humide, après dessiccation, elle est en partie projetée hors des vases comme si elle décrépitait, par suite des brusques déformations qu'entraîne son hydratation. Elle colore assez rapidement l'alcool à 95°, et beaucoup plus lentement l'éther.

Un premier renseignement sur la composition de cette substance rouge nous est, en effet, fourni par le simple dosage acidimétrique de l'acide oxalique recueilli dans les lavages à l'éther. On constate ainsi que la totalité de l'acide oxalique renfermé dans l'acide irido-tétrachloro-oxalique primitif s'en est séparé.

Une quantité de substance incristallisable renfermant 0^g,1198

d'iridium s'est formée avec mise en liberté de 0^e,0530 d'acide oxalique.

	Calculé.	Trouvé.
$\frac{\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2}{\text{Ir}} \dots\dots$	$\frac{90}{193,1} = 0,466$	$\frac{530}{1198} = 0,442$

J'ai déjà montré, d'autre part, combien était aisé le dosage simultané de l'iridium et du chlore, par simple réduction de la matière dans un courant d'hydrogène ⁽¹⁾.

Dans cette opération, on se rend compte que, quelque soin qu'on ait pris pour dessécher la substance à froid, par séjour prolongé sur l'acide sulfurique, jamais on n'obtient une substance anhydre; la quantité d'eau restante, toujours notable, peut être calculée par différence.

Contrairement à ce que j'ai cru tout d'abord ⁽²⁾, il me paraît difficile d'émettre, dès aujourd'hui, une opinion définitive sur la nature de cette substance incristallisable. Les différences constatées dans sa composition ne permettent pas de la regarder comme un composé défini, et si l'on se borne à traduire les résultats de l'analyse, on peut représenter ainsi cette composition

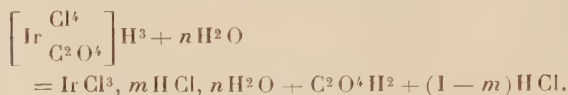


Dans cette formule, *m* désigne un facteur numérique variable, toujours inférieur à 1, mais pouvant être assez voisin de ce nombre; sa valeur dépend, comme on va le voir, des circonstances de la dessiccation. Il en résulte que la décomposition spontanée de l'acide irido-tétra-

⁽¹⁾ On voit toujours apparaître dans la réduction un très léger dépôt blanc impondérable d'acide oxalique, resté sans doute en solution dans la matière rouge par suite d'un simple partage avec l'éther.

⁽²⁾ Mes premières observations, portant sur les combinaisons iridobarytiques décrites plus loin, m'avaient fait penser qu'il s'agissait d'un acide irido-tétrachlorhydrique $\text{Ir Cl}^4 \text{H}, \quad n \text{H}^2 \text{O}$ (*Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 1393).

chloro-oxalique doit être ainsi formulée



La substance incristallisable est très nettement acide; elle déplace avec effervescence l'acide carbonique des carbonates et fournit dans ces conditions de véritables combinaisons salines très solubles et incristallisables, elles aussi. Avec le carbonate de baryum, par exemple, on obtient après filtration une substance qu'on ne saurait distinguer par l'aspect de la matière primitive, mais qui, traitée par l'acide sulfurique, donne un précipité de sulfate de baryum.

J'ai plusieurs fois réalisé ces combinaisons barytiques en versant du carbonate de baryum dans l'acide irido-tétrachloro-oxalique récemment altéré et desséché une seule fois sur l'acide sulfurique, puis sur la potasse. L'acide oxalique, transformé en oxalate de baryum insoluble, se sépare aisément de la liqueur rouge qui, séchée à froid, laisse des écailles brillantes amorphes présentant les compositions suivantes :

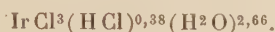


Ces formules montrent tout d'abord qu'une dessiccation de la substance acide rouge et son maintien, plusieurs jours durant, sur la potasse, n'éliminent qu'une assez faible proportion de chlore, $\frac{4}{100}$ environ.

Les lavages à l'éther provoquent, dans le même temps et à froid, une déperdition un peu plus notable. Un échantillon ainsi traité répondait, par exemple, à cette formule



Cette déperdition de chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, se poursuit très longtemps, mais avec une extrême lenteur, ce dont témoigne ce fait qu'un échantillon, conservé 6 mois sur l'acide sulfurique, et lavé ensuite à l'éther, admettait pour composition



Comme je l'ai déjà signalé (*loc. cit.*), une fixation d'acide chlorhydrique peut inversement s'effectuer. L'une quelconque des matières incristallisables décrites ci-dessus est transformée en acide irido-hexachlorhydrique $\text{Ir Cl}^6\text{H}^3$ par une ébullition de quelques instants avec de l'acide chlorhydrique.

Cette addition s'effectue même à froid en présence de chlorure de potassium, et l'évaporation fait apparaître de l'irido-hexachlorure tripotassique $[\text{Ir Cl}^6]\text{K}^3$. Ce dernier sel n'apparaît d'ailleurs pas sans l'addition d'acide chlorhydrique ⁽¹⁾.

Il n'est pas douteux que ces composés acides incristallisables doivent être regardés comme identiques aux produits récemment décrits par M. Delépine ⁽²⁾, et qu'il a observés en étudiant les effets de la dessiccation sur les solutions d'acide irido-hexachlorhydrique.

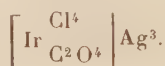
Dans les composés barytiques, on peut s'étonner de la proportion de baryum assez variable, mais toujours supérieure à l'acidité mise en évidence sous la forme HCl dans les formules précédentes. Ces différences ne sauraient être imputées à l'insuffisante précision des dosages; ce

⁽¹⁾ J'ai observé que les substances ainsi traitées après un long séjour à l'air, fournissaient en même temps une assez notable quantité d'iridi-hexachlorure dipotassique, par suite d'une oxydation partielle qui se constate parfois sur la liqueur primitive elle-même, grâce à la teinte plus foncée qu'elle acquiert à la surface, au contact de l'air.

⁽²⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 832.

qu'il faut y voir, c'est la manifestation plus ou moins marquée d'un phénomène qu'on observe avec une netteté beaucoup plus grande dans le cas des composés argentiques.

Si l'on verse, en effet, du nitrate d'argent dans une solution incristallisable, barytique ou non, un abondant précipité se forme aussitôt et la liqueur se décolore. Le précipité recueilli dans un filtre et soigneusement lavé à l'eau chaude, forme, après dessiccation à froid, une masse friable, brun marron clair, offrant à peu près l'aspect de l'irido-tétrachloro-oxalate



Cette matière ne renferme pas seulement, comme on pourrait s'y attendre, un peu moins de 1 atome d'argent pour 1 atome d'iridium; elle en renferme une quantité variable, mais toujours voisine de 2 atomes.

J'ai, par exemple, observé les rapports



Pour interpréter ces faits curieux, on peut penser qu'une partie de l'eau, fort difficile à éliminer d'ailleurs, puisqu'un séjour de 24 heures dans l'étuve à 130° en laisse une quantité notable, doit jouer dans ces substances incristallisables le rôle d'eau de constitution.

Diverses circonstances, telles que la présence des sels d'argent, dédoublent plus ou moins cette eau en (OH) H, ce qui accroît l'acidité de la substance et permet la substitution partielle d'un métal comme l'argent à l'hydrogène.

Dans cette hypothèse, on peut écrire comme il suit la formule de celui des composés argentiques qui correspond à $\text{IrAg}^{1,73}$:



Je n'insisterai pas ici sur la justification de cette hypo-

thèse. Elle paraîtra, je l'espère, fort vraisemblable, sinon certaine, après lecture de la deuxième partie de ce travail, où je fais une étude systématique des transpositions moléculaires que peut subir l'eau de constitution. Cette étude, portant sur des composés définis et nettement cristallisés, offrira une base plus certaine à la discussion que les substances amorphes et mal définies dont il s'agit ici.

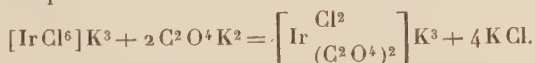
Je me bornerai donc à rappeler que M. Delépine (*loc. cit.*) ayant fait, à peu près en même temps que moi, de semblables observations sur ses composés, les a interprétées d'une manière semblable par la tautomérisation des molécules d'eau.

CHAPITRE III.

Irido-dichloro-dioxalates et acide irido-dichloro-dioxalique

MODE DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Formation du sel potassique (1). — Si l'on verse 2^{mol} d'oxalate neutre de potassium dans une solution maintenue bouillante, renfermant 1^{mol} d'irido-hexachlorure tripotassique [IrCl⁶] K³, la liqueur, tout d'abord brun verdâtre, prend en moins d'un quart d'heure une teinte rouge grenat due à la formation d'irido-dichloro-dioxalate tripotassique



On peut aboutir au même résultat en partant de l'irido-hexachlorure [IrCl⁶] K²; ce sel, fort peu soluble, est mis simplement en suspension dans l'eau bouillante, puis additionné de 2^{mol},5 d'oxalate neutre de potassium pour 1^{mol} de sel iridique.

La liqueur grenat, concentrée à chaud, abandonne par

(1) M. VÈZES, *loc. cit.*

refroidissement d'abord d'abondants cristaux de chlorure de potassium, puis un dépôt rouge microcristallin d'irido-dichloro-dioxalate qu'on purifie par recristallisation.

J'ai vainement essayé d'obtenir l'irido-tétrachloro-oxalate $\left[\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{Cl}^4 \\ \text{C}^2 \text{O}^4 \end{smallmatrix} \right] \text{K}^3$, en n'employant dans les réactions précédentes que la quantité moitié moindre d'oxalate neutre. C'est encore l'irido-dichloro-dioxalate que l'on recueille et la moitié de l'irido-hexachlorure primitif reste inaltérée.

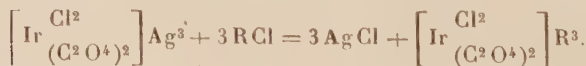
Transformation du sel potassique dans les divers sels alcalins. — Le sel potassique se prête sans difficulté à la préparation directe ou indirecte de tous les irido-dichloro-dioxalates alcalins; il suffit de procéder comme il a été dit à propos des irido-tétrachloro-oxalates, c'est-à-dire de passer par l'intermédiaire du sel d'argent.

On ne saurait songer, en effet, à l'échange direct d'un métal alcalin et du potassium par double décomposition entre l'irido-dichloro-dioxalate potassique et un sel alcalin soluble, un chlorure, par exemple; le mélange de ces sels ne fournit encore que des cristaux mixtes, renfermant toujours du sel potassique.

L'irido-dichloro-dioxalate triargentique



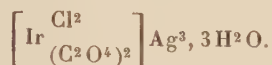
résulte du simple mélange du sel potassique et du nitrate d'argent en excès. Ce sel, peu soluble dans l'eau, facile à laver et bien cristallisé, fournira, par double décomposition avec les divers chlorures solubles, les irido-dichloro-dioxalates correspondants, aussi purs que possible



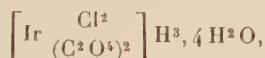
Caractère complexe des irido-dichloro-dioxalates. — Les irido-dichloro-dioxalates, dont la composition est indépendante de la proportion des corps réagissants qui les fournissent, ainsi que des dissolutions et recristallisations qu'ils peuvent subir, sont des composés parfaitement définis.

Ils sont aussi des composés complexes n'offrant ni les caractères des oxalates, ni ceux des chlorures. C'est ainsi qu'ils ne donnent, malgré leur neutralité, aucun précipité ni à froid ni à chaud, par l'addition de chlorure de baryum.

Avec l'azotate d'argent, ils fournissent bien un précipité, mais celui-ci n'a rien de commun avec le chlorure d'argent, puisqu'il cristallise en beaux cristaux rouges ayant pour composition



On doit donc regarder ces composés, de même que les irido-tétrachloro-oxalates, comme les sels d'un véritable acide complexe, l'acide irido-dichloro-dioxalique



que je suis parvenu du reste à isoler sous forme cristallisée.

Irido-dichloro-dioxalate tripotassique ⁽¹⁾.

L'étude cristallographique de ce composé faite par mon regretté maître Dufet ⁽²⁾ est reproduite ici afin qu'elle puisse servir de terme de comparaison avec celle des sels suivants.

⁽¹⁾ Cette étude du sel potassique est la reproduction presque intégrale de celle qui a déjà paru dans la Note publiée sous ce titre : M. VÈZES et A. DUFFOUR, *Irido-dichloro-dioxalates* (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 869).

⁽²⁾ DUFET, *Bull. Soc. Min.*, t. XXV, 1902, p. 125.

Cristaux clinorhombiques, formés des faces $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$, $e^2(012)$, toujours arrondies et ne permettant aucune mesure, et $m^1(110)$, très petites mais bien planes. Clivage facile suivant $a^1(\bar{1}01)$.

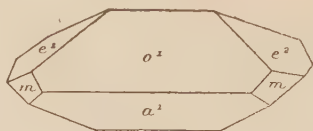


Fig. 3.

Paramètres : $a : b : c = 1,1972 : 1 : 1,1996$.

$\beta = 80^\circ 19' 40''$.

	Angles des normales.	
	Calculés.	Observés.
$mm (110) (\bar{1}\bar{1}0)$	fond	$80^\circ 34'$
$mo^1 (110) (101)$	fond	$60^\circ 22'$
$ma^1 (110) (10\bar{1})$	fond	$65^\circ 19'$
$o^1a^1 (101) (10\bar{1})$	$89^\circ 53'$	$89^\circ 52'$
$o^1a^1 (101) (\bar{1}01)$	$90^\circ 7'$	$90^\circ 0$
$e^2e^2 (012) (01\bar{2})$	$61^\circ 32'$	»

Propriétés optiques. — Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. La bissectrice aiguë, positive, fait avec l'axe vertical, dans l'angle obtus des axes, un angle de $13^\circ 53'$. Un des axes est presque normal à la face $o^1(101)$. L'angle vrai des axes pour la raie D est $76^\circ 23'$ et l'indice moyen 1,592.

L'irido-dichloro-dioxalate tripotassique, à froid, est inaltérable à l'air. Chauffé au-dessus de 100° , il perd de l'eau, mais ne se déshydrate qu'avec une extrême lenteur. La température continuant à s'élever, il déflagre à partir de 245° , laissant un résidu noir formé d'iridium plus ou moins oxydé, de chlorure et de carbonate de potassium :

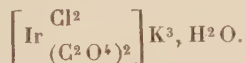


En outre, une partie de l'iridium paraît passer à l'état d'iridate alcalin, reconnaissable à la teinte bleue qu'il communique à l'eau.

L'irido-dichloro-dioxalate de potassium est facilement soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse est très stable : une longue ébullition, même poussée jusqu'à la dessiccation, ne l'altère pas.

A la température d'ébullition, un excès d'azotite de potassium le transforme en irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassique $\text{Ir Cl}^2 (\text{NO}^2)^2 (\text{C}^2 \text{O}^4) \text{K}^3, 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Analyse. — L'irido-dichloro-dioxalate de potassium, séché à froid par compression sur du papier à filtres, admet pour formule



I. 0^g,3872 de matière, maintenue à 140° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0076 d'eau. Après addition d'acide sulfurique et calcination, il reste un résidu pesant 0^g,3058, formé de 0^g,1290 d'iridium et de 0^g,1768 de sulfate de potassium, contenant 0^g,0794 d'iridium.

II. 0^g,6431 de matière, calcinée dans le vide au contact d'acide tungstique, perd 0^g,2115 de gaz carbonique.

III. 0^g,3110 de matière contient 0^g,0381 de chlore.

IV. 0^g,5515 de matière, calcinée dans le vide au contact d'acide tungstique, perd 0^g,1631 de gaz carbonique.

V. 0^g,3000 de matière, calcinée puis lavée, fournit 0^g,1003 d'iridium.

VI. 0^g,3437 de matière, traitée de même, laisse 0^g,1144 d'iridium.

VII. 0^g,1800 de matière calcinée laisse un résidu contenant 0^g,0604 d'iridium et 0^g,0227 de chlore.

			Trouvé.						
		Calculé pour 100.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ir....	193,1	33,55	33,32	»	»	»	33,43	33,34	33,56
2 Cl...	70,9	12,32	»	»	12,25	»	»	»	12,60
4 CO ² ..	176,0	30,59	»	32,88	»	29,58	»	»	»
3 K...	117,3	20,41	20,51	»	»	»	»	»	»
H ² O..	18,0	3,13	1,96	»	»	»	»	»	»

Irido-dichloro-dioxalate trirubidique.

Ce sel forme des cristaux très nets à contour hexagonal, d'une belle couleur rouge rubis vif, isomorphes des cristaux potassiques.

Caractères cristallographiques. — Cristaux monocliniques présentant les faces $a^1(\bar{1}01)$, $o^1(101)$, $m(110)$, et fréquemment $e^1(011)$, $o^5(10\bar{5})$ toujours réduites; aplatissement suivant a^1 , allongement suivant $a^1 o^1$.

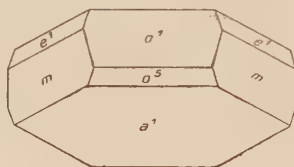


Fig. 4.

Paramètres $a : b : c = 1,2018 : 1 : 1,2073$.

$\beta = 79^\circ 7'$.

	Angles des normales.	
	Calculés.	Observés.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	fond	$80^\circ 33'$
$ma^1(110)(\bar{1}01)$	fond	$65^\circ 36'$
$a^1 o^1(\bar{1}01)(101)$	fond	$89^\circ 44'$
$o^1 o^5(101)(10\bar{5})$	$28^\circ 55'$	$28^\circ 59'$
$mo^1(110)(101)$	$60^\circ 3'$	$59^\circ 50'$
$me^1(110)(011)$	$48^\circ 33'$	$48^\circ 49'$

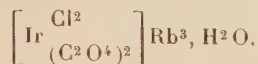
Le plan des axes optiques est dans g^1 . L'un des axes fait dans l'air environ 20° avec la normale à $a^1(\bar{1}01)$, du côté de l'angle obtus $o^1 a^1(\bar{1}0\bar{1})(\bar{1}01)$. Forte biréfringence.

Ce sel est soluble dans l'eau, moins que le sel potassique, plus à chaud qu'à froid; ni l'alcool ni l'éther ne le dissolvent.

Chauffé au voisinage même de 200° , il ne se déshydrate

qu'avec lenteur. A partir de 215° , il déflagre laissant un résidu noir d'iridium mélangé de chlorure et de carbonate de rubidium.

Analyse. — Le sel séché à froid sur du papier à filtres admet pour formule



$0^{\text{e}},1561$ de substance maintenue à 180° a perdu $0^{\text{e}},0022$ d'eau; après addition d'acide sulfurique et calcination, il reste un résidu pesant $0^{\text{e}},1291$ formé de $0^{\text{e}},0420$ d'iridium et de $0^{\text{e}},0871$ de sulfate de rubidium, qui contient $0^{\text{e}},0557$ de rubidium.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	27,03	26,90
3 Rb.....	256,3	35,88	35,71
H ² O.....	18,0	2,52	1,41

Irido-dichloro-dioxalate tricæsique.

Ce sel ressemble au sel rubidique par toutes ses propriétés; il est cependant un peu plus soluble dans l'eau et ne déflagre pas lorsqu'on le décompose par calcination.

Caractères cristallographiques. — Lamelles à contour hexagonal appartenant au système monoclinique, isomorphes du sel potassique et présentant les faces $a^1(101)$, $o^1(101)$, $m(110)$. Ces lamelles sont aplaties suivant a^1 et souvent allongées suivant la zone o^1 , a^1 . Clivage parfait suivant o^1 .

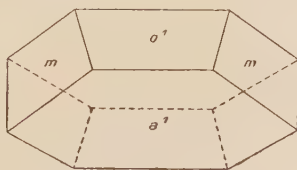


Fig. 5.

Paramètres $a:b:c = 1,2108:1:1,2212$.

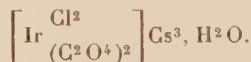
$\beta = 79^{\circ} 0'$

Angles des normales.

	Calculés.	Observés.
mm (110) (110).....	fond	80° 9'
mo^1 (110) (101)	60° 6'	59° 50'
ma^1 (110) ($\bar{1}01$).....	fond	65° 40'
$o^1 a^1$ (101) ($\bar{1}01$).....	fond	89° 30'

Les axes optiques sont dans g^1 . L'un d'eux fait dans l'air environ 20° avec la normale a^1 , du côté de l'angle obtus o^1 , a^1 ($\bar{1}0\bar{1}$) ($\bar{1}01$). Forte biréfringence.

Analyse. — L'irido-dichloro-dioxalate tricæsiqne, séché à froid sur du papier à filtres, est représenté par la formule



0^g,1774 de substance, maintenue à 150°-160° jusqu'à poids constant, laisse, après calcination et addition de SO⁴ H², un résidu pesant 0^g,1528, formé de 0^g,0404 d'Ir et de 0^g,1124 de SO⁴ Cs², contenant 0^g,0826 de Cs.

		Calculé.	Trouvé.
Ir.....	193,1	22,54	22,77
3 Cs.....	398,4	46,52	46,55
H ² O.....	18	2,10	1,35

Irido-dichloro-dioxalate triammonique.

Ce sel offre comme les précédents l'aspect de lamelles rouge grenat, limitées par un contour hexagonal à arêtes biseautées.

Caractères cristallographiques. — Ces lamelles sont des cristaux monocliniques isomorphes du sel potassique. Ils présentent les faces $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$, $m(110)$, $e^1(011)$ $o_s(321)$, et sont aplatis suivant o^1 , allongés suivant la zone $o^1 a^1$; clivages suivant a^1 , m , g^1 .

Angles des normales.

	Calculés.	Observés.
$mm (110) (\bar{1}\bar{1}0)$	fond	$81^{\circ} 17'$
$mo^1 (110) (101)$	fond	$59^{\circ} 50'$
$ma^1 (110) (10\bar{1})$	fond	66°
$o^1a^1 (101) (10\bar{1})$	$89^{\circ} 9'$	$89^{\circ} 36'$
$o^1a^1 (101) (\bar{1}01)$	$90^{\circ} 51'$	$90^{\circ} 32'$
$me^1 (111) (011)$	$48^{\circ} 47'$	$48^{\circ} 51'$
$o^1e^1 (101) (011)$	$59^{\circ} 13'$	$59^{\circ} 3'$
$o^1o_3 (101) (321)$	$89^{\circ} 35'$	$89^{\circ} 33'$

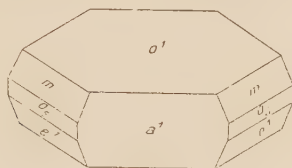


Fig. 6.

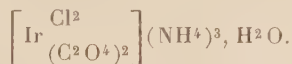
Paramètres $a : b : c = 1,1897 : 1 : 1,1724$.

$\beta = 78^{\circ} 19'$.

Propriétés optiques. — Le plan des axes optiques est dans g^1 , et l'un des axes fait, dans l'air, 26° environ avec la normale à o^1 , du côté de l'angle obtus $o^1a^1(101) (\bar{1}01)$.

Ce sel présente à peu près toutes les propriétés du sel potassique. Mais, chauffé vers 230° , il éprouve une semi-fusion, et foisonne, brunit, puis se détruit, laissant échapper des fumées de chlorure d'ammonium, en abandonnant l'iridium métallique.

Analyse. — Le sel, desséché à froid, sur du papier à filtres, admet pour formule



I. $0^{\text{g}},1113$ de substance, chauffée à 130° jusqu'à poids constant, a perdu $0^{\text{g}},0051$ d'eau; après calcination, il reste $0^{\text{g}},0412$ d'iridium.

II. $0^{\text{g}},0819$ de substance calcinée laisse $0^{\text{g}},0307$ d'iridium.

D.

		Calculé pour 100.	Trouvé.	
			I.	II.
Ir.....	193,1	37,71	37,0	37,5
H ² O.....	18	3,51	4,5	»

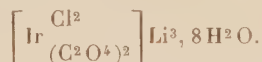
Irido-dichloro-dioxalate trilithique.

Ce composé cristallise assez mal. Sa solution aqueuse reste aisément en sursaturation sous forme d'un vernis rouge. Une lente évaporation fait apparaître de nombreux sphérolites et, parmi eux, quelques minces lamelles biréfringentes en forme de parallélogramme (angle voisin de $42^{\circ}\frac{1}{2}$).

Ce sel, extrêmement soluble dans l'eau et déliquescent, ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther.

Vers 48°, il éprouve la fusion aqueuse et se détruit progressivement vers 300°, sans déflagration.

Analyse. — Séché à froid sur de la chaux vive, l'irido-dichloro-dioxalate de lithium admet pour formule



I. 0^g,1108 de substance, après calcination et addition de SO⁴ H², laisse un résidu pesant 0^g,0676, formé de 0^g,0346 d'Ir et de 0^g,0330 de SO⁴ Li², qui contient 0^g,0042 de Li.

II. 0^g,0876 de substance chauffée à 180°, jusqu'à poids constant, a perdu 0^g,0205 d'eau.

		Calculé.	Trouvé.	
			I.	II.
Ir.....	193,1	31,91	31,2	»
3 Li.....	21,0	3,47	3,8	»
8 H ² O.....	144,1	23,81	»	23,4

Irido-dichloro-dioxalate trisodique.

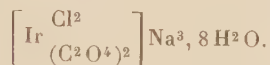
Ce composé, obtenu en neutralisant par du carbonate de sodium une solution d'acide irido-dichloro-dioxalique,

offre l'aspect de cristaux rouges biréfringents, mal formés généralement et associés en masses confuses; quelques-uns cependant, bien que ne se prêtant pas aux mesures, permettent de reconnaître les faces p, m, t, b^1, c^1 , de cristaux tricliniques.

Ces cristaux, très solubles dans l'eau, moins toutefois que le sel lithique, ne sont pas déliquescents comme ce dernier; ils ne se dissolvent ni dans l'alcool, ni dans l'éther.

Ils subissent la fusion aqueuse vers 65° et se détruisent sans déflagration vers 270° .

Analyse. — L'irido-dichloro-dioxalate trisodique, séché à froid sur du papier à filtres, cristallise avec $8 \text{ H}^2 \text{ O}$. Sa formule est donc



$0^{\text{e}}, 1592$ de substance, chauffée à 130° - 140° jusqu'à poids constant, perd $0^{\text{e}}, 0337$ d'eau. Calcinée puis additionnée de $\text{SO}^4 \text{ H}^2$, elle laisse un résidu pesant $0^{\text{e}}, 0991$ formé de $0^{\text{e}}, 0471$ de Ir et de $0^{\text{e}}, 0520$ de $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$, qui contient $0^{\text{e}}, 0168$ de Na.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	24,56	29,6
3 Na.....	69,1	10,58	10,6
8 N ² O.....	144,1	22,04	21,2

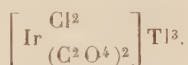
Irido-dichloro-dioxalate trithalleux.

Ce sel, obtenu comme le sel d'argent, forme de fines aiguilles prismatiques d'un rouge grenat, biréfringentes.

Ces aiguilles, très stables à l'air et à la lumière, sont fort peu solubles dans l'eau froide, mais plus solubles dans l'eau chaude; leur solution, bouillante, ne s'altère pas.

Au-dessus de 200° , elles éprouvent une sorte de fusion et se détruisent en noircissant. Si l'on chauffe au rouge, du chlorure thalleux se volatilise; une partie du thallium reste à l'état d'oxyde avec l'iridium.

Analyse. — L'irido-dichloro-dioxalate de thallium, séché à froid sur du papier à filtres, cristallise anhydre; sa formule doit s'écrire



I. 0^g,2710 de substance calcinée au rouge, puis lavée avec NO³ H, laisse 0^g,0516 d'iridium.

II. 0^g,3536 de matière, traitée de même, laisse 0^g,0652 d'iridium.

		Trouvé.		
		Calculé pour 100.	I.	II.
Ir.....	193,1	18,35	18,88	18,35
3 Tl.....	612,3	»	»	»

Irido-dichloro-dioxalate triargentique.

Caractères cristallographiques. — Les cristaux rouges rubis d'irido-dichloro-dioxalate triargentique sont monocliniques; ils présentent seulement les faces $m(110)$ et $e^1(011)$, médiocrement réfléchissantes.



Fig. 7.

Paramètres $a : b : c = 1,5428 : 1 : 0,7812$.

$\beta = 65^\circ 54'$.

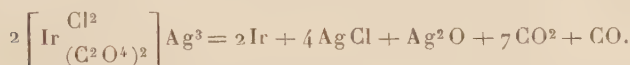
	Angles des normales.	
	Calculés.	Observés.
$mm(010)(010)$	fond	$104^\circ 40'$
$e^1 e^1(011)(01\bar{1})$	fond	$113^\circ 29'$
$m e^1(110)(011)$	fond	$50^\circ 0'$
$m e^1(110)(0\bar{1}1)$	$76^\circ 57'$	$76^\circ 47'$

Propriétés. — Ces cristaux sont très stables à froid; ils ne s'altèrent pas à la lumière.

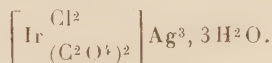
Ils sont extrêmement peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, très solubles dans l'ammoniaque; ni l'alcool ni l'éther ne les dissolvent.

Leur solution aqueuse, stable à froid, se trouble lentement à chaud, en quelques secondes à l'ébullition, par suite de la formation d'un dépôt blanchâtre de chlorure et d'oxalate d'argent.

Le sel solide, chauffé vers 130°, perd son eau de cristallisation et devient opaque; à température plus élevée, il brunit, puis vers 270° il déflagre vivement avec projection de matière, laissant un résidu noir formé d'iridium, de chlorure et d'oxyde d'argent :



Analyse. — L'irido-dichloro-dioxalate triargentique, séché à froid sur du papier à filtres, renferme 3^{mol} d'eau et admet pour formule



I. 0^g,2289 de matière chauffée à 160°, jusqu'à poids constant, a perdu 0^g,0157 d'eau. Après réduction dans l'hydrogène, il reste un résidu pesant 0^g,1435 formé de 0^g,0544 de Ir et de 0^g,0891 de Ag.

II. 0^g,7633 de matière fournit avec HCl 0^g,3975 de AgCl contenant 0^g,2992 de Ag.

III. 1^g,2263 de matière fournit avec HCl, et après réduction, 0^g,4830 de Ag.

IV. 0^g,1921 de substance chauffée à 150°, jusqu'à poids constant, a perdu 0^g,0107 d'eau.

		Trouvé.			
		Calculé.	I.	II.	III. IV.
Ir.....	193,1	23,60	23,76	»	»
3 Ag	323,7	39,59	38,92	39,19	39,38
3 H ² O...	54,0	6,61	6,85	»	»
					5,57

Acide irido-dichloro-dioxalique.

Cet acide, comme l'acide irido-tétrachloro-oxalique, s'obtient par l'action sur son sel d'argent, d'un très léger excès d'acide chlorhydrique en solution aqueuse à peu près normale.

La liqueur ainsi obtenue, d'une teinte rouge vermillon, rapidement évaporée à froid, par le vide, sur l'acide sulfurique, se transforme par dessiccation en amas rayonnés d'aiguilles déliées d'un rouge orangé, offrant assez souvent la disposition régulière des sphérolites.

Ces aiguilles se conservent plusieurs mois sans altération apparente dans une atmosphère sèche.

Mais elles sont assez déliquescentes; aussi, leur étude faite au microscope polarisant a-t-elle été assez sommaire. J'ai constaté qu'en nicols croisés, l'une des directions d'extinction se rapproche, sans se confondre avec elle, de la direction d'allongement. Cette direction est d'ailleurs celle de plus grand indice, et la lumière qu'elle propage, orangée jaune, est plus claire que celle, orangée rouge, qui provient de la direction perpendiculaire.

Cette substance est extrêmement soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool qu'elle colore légèrement, et à peu près insoluble dans l'éther.

Toutes ses propriétés chimiques, les analyses que j'en ai faites, ainsi que la nature des produits de sa décomposition spontanée, montrent qu'elle n'est autre que l'acide irido-dichloro-dioxalique quadrihydraté



Sa solution aqueuse rougit fortement en effet le tournesol et, versée sur un carbonate, elle provoque une vive effervescence. La liqueur ainsi neutralisée fournit par

évaporation l'irido-dichloro-dioxalate correspondant au carbonate, et ce sel seulement.

On obtient, du reste, les mêmes irido-dichloro-dioxalates en remplaçant les carbonates par les chlorures et même par les sulfates. Ainsi donc, l'acide irido-dichloro-dioxalique, comme l'acide irido-tétrachloro-oxalique, est assez fort pour déplacer de leurs sels alcalins les acides chlorhydrique et sulfurique. C'est là, semble-t-il, une propriété commune à ceux des acides complexes formés par les métaux du platine, qui renferment uniquement des radicaux acides tels que Cl , NO^2 , C^2O^4 , etc.

J'ai pu évaluer l'acidité de cet acide vis-à-vis de la phtaléine, en opérant sur des liqueurs assez étendues pour que leur teinte propre ne masque pas le virage :

I. $0^{\text{e}}, 1916$ d'acide, séché à froid sur SO^4H^2 , est neutralisé vis-à-vis de la phtaléine par $11^{\text{cm}^3}, 25$ d'une solution $\frac{\text{N}}{10}$ de potasse, correspondant à $0^{\text{e}}, 001125$ d'hydrogène acide. On trouve dans la liqueur $0^{\text{e}}, 0735$ d'iridium.

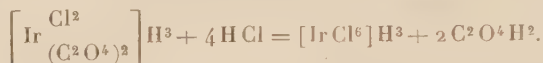
II. $0^{\text{e}}, 1972$ traité de même a exigé pour la neutralisation $11^{\text{cm}^3}, 30$ de potasse $\frac{\text{N}}{10}$, correspondant à $0^{\text{e}}, 00113$ d'hydrogène acide, et contient $0^{\text{e}}, 0731$ d'iridium.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
$\frac{\text{Ir}}{3\text{H}} \dots\dots$	$\frac{193,1}{3} = 64,37$	$\frac{735}{11,25} = 65,3$	$\frac{731}{11,3} = 64,7$

La quantité d'eau de cristallisation, difficile à doser directement, peut se déduire de ces mesures, puisqu'elles permettent de calculer la proportion d'iridium contenu dans l'acide séché à froid sur l'acide sulfurique.

	Calculé pour $[\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{H}^3, 4\text{H}^2\text{O}$.	Trouvé.	
		I.	II.
$\text{Ir} \dots\dots\dots$	37,49	38,35	37,04
$3\text{H} \dots\dots\dots$	0,58	0,59	0,57

De même que ses sels alcalins, l'acide irido-dichloro-oxalique se laisse rapidement transformer en acide irido-hexachlorhydrique par simple ébullition, durant quelques secondes, en présence d'acide chlorhydrique



Stabilité relative et mode de décomposition de l'acide irido-dichloro-dioxalique. — On va retrouver dans l'étude de la décomposition spontanée de l'acide irido-dichloro-oxalique les faits que j'ai signalés avec quelque détail dans le précédent Chapitre à propos de l'acide irido-tétrachloro-oxalique. Aussi n'insisterai-je que sur les particularités nouvelles qui se présenteront.

L'acide irido-dichloro-oxalique se distingue tout d'abord par une stabilité relative; c'est ainsi qu'on peut le soumettre, sans l'altérer, à plusieurs dissolutions et recristallisations successives, effectuées sans précautions spéciales.

Mais on finit toujours par obtenir, après un délai ou un nombre d'opérations suffisantes, non plus des aiguilles rouges caractéristiques de l'acide primitif, mais bien de volumineuses aiguilles incolores et efflorescentes d'acide oxalique, enrobées dans une matière rouge incristallisable qui, par dessiccation, se transforme en un vernis fragmenté en écailles.

Cette matière incristallisable ressemble tout à fait à celle que fournit la décomposition de l'acide irido-tétrachloro-oxalique; elle ne s'en distingue que par une teinte moins brune et d'un rouge un peu plus vif. Elle aussi est très soluble dans l'eau et très déliquescente, à peine soluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Des lavages à l'éther, conduits avec les précautions précédemment indiquées, éliminent tout l'acide oxalique mis en liberté; le dosage acidimétrique de ce dernier permet de calculer par différence, et avec une suffisante précision, la quantité

de radical oxalique, $C^2 O^4$, restant dans la matière rouge.

Une réduction dans l'hydrogène fournit, d'autre part, le poids d'iridium et de chlore que renferme cette matière. Quant à l'eau, qui reste toujours en quantité notable, elle se dose approximativement par différence.

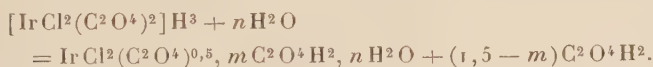
Les analyses ainsi conduites montrent que la substance rouge n'a pas une composition définie. Comme dans le cas examiné à la fin du précédent Chapitre, cette composition peut être figurée par une formule à facteurs variables que j'écrirai comme il suit, pour rappeler les analogies évidentes entre les deux substances :



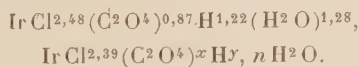
m étant un facteur numérique dont la valeur, inférieure à 1,5, décroît à mesure qu'on redissout, puis dessèche la substance. J'ai, par exemple, observé la composition



On doit, dès lors, formuler ainsi la décomposition spontanée de l'acide irido-dichloro-dioxalique



Une particularité à signaler, c'est que si l'acide irido-dichloro-dioxalique s'est trouvé, par le fait de sa préparation, en présence d'une quantité notable d'acide chlorhydrique, et si l'on n'a pas pris soin d'éliminer celui-ci par une dessiccation très rapide, cet acide s'incorpore dans la substance incristallisable et provoque une élimination d'acide oxalique. C'est ainsi que j'ai, par exemple, observé les rapports suivants :



A la température d'ébullition, cette action de l'acide

chlorhydrique va jusqu'à la formation d'acide irido-hexachlorhydrique IrCl^6H^3 .

Toutes ces substances amorphes sont acides : elles rougissent fortement le tournesol et font effervescence avec les carbonates pour donner des combinaisons très solubles, déliquescentes et incristallisables, offrant l'aspect des matières acides elles-mêmes.

Il est intéressant en particulier de remarquer qu'il en est ainsi des combinaisons calciques et barytiques. Il faut en conclure que le radical oxalique contenu dans ces composés est tout à fait dissimulé ; le chlore l'est aussi, puisque l'addition d'azotate d'argent à ces matières acides ou neutres fournit un précipité renfermant tout l'iridium de la substance, ce qui le distingue du chlorure d'argent.

Cette dissimulation des radicaux chloré et oxalique, aussi parfaite dans ces matières incristallisables et de composition variable que dans les composés les mieux définis, n'est certainement pas la propriété la moins curieuse de ces singulières substances.

CHAPITRE IV.

Irido-dichloro-dinitro-oxalate et acide irido-dichloro-dinitro-oxalique.

Je me suis occupé, dans les précédents Chapitres, des combinaisons qui rattachent les irido-hexachlorures $[\text{IrCl}^6]\text{R}^3$ aux irido-trioxalates $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{R}^3$, et qui, par suite, renferment à la fois le radical chloré Cl^2 et le radical oxalique C^2O^4 .

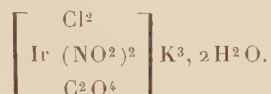
Or, parmi les autres combinaisons complexes importantes de l'iridium, il faut citer les irido-hexanitrites $[\text{Ir}(\text{NO}^2)^6]\text{R}^3$, particulièrement étudiés par Leidié ⁽¹⁾,

(1) E. LEIDIÉ, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1582.

et dont l'intérêt s'accroît du rôle qu'ils pourraient jouer, au dire de cet auteur, dans une séparation systématique des métaux du platine.

Bien qu'une telle étude ne rentre pas forcément dans le cadre de ce travail, il m'a semblé cependant qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à examiner quel changement apporterait dans les propriétés des corps précédemment étudiés l'introduction de groupes nitreux NO^2 remplaçant soit le radical chloré, soit le radical oxalique.

Cette étude se trouvait d'ailleurs préparée par cette observation de M. Vèzes ⁽¹⁾ que l'action du nitrite de potassium sur l'irido-dichloro-dioxalate substitue à l'un des groupes oxaliques de ce composé deux radicaux nitreux NO^2 et fournit ainsi un premier irido-dichloro-dinitro-oxalate



Cette combinaison, qui renferme en quantité équivalente trois radicaux acides distincts, se rattache d'une manière identique, en quelque sorte, aux irido-hexachlores, aux irido-oxalates, aux irido-nitrites.

Elle se rattache à la fois également à ces diverses combinaisons mixtes, aux irido-chloro-oxalates qui viennent d'être décrits, aux irido-chloro-nitrites dont l'étude assez récente a été faite par Leidié ⁽²⁾, Miolati et Gialdini ⁽³⁾ d'une part, par A. Werner et de Vriès ⁽⁴⁾ d'autre part,

⁽¹⁾ M. VÈZES, *Procès-verbaux de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 18 juillet 1901.

⁽²⁾ E. LEIDIÉ, *loc. cit.*

⁽³⁾ MIOLATI et GIALDINI, *Gazz. chim. ital.*, 2^e série, t. XXXII, 1902, p. 513.

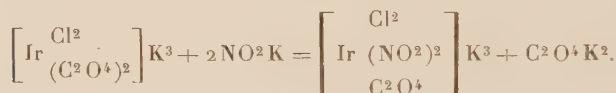
⁽⁴⁾ A. WERNER et DE VRIÈS, *Liebig's Ann.*, t. CCCLXIV, 1908, p. 77.

et enfin aux irido-nitro-oxalates dont jusqu'ici aucun type n'a été signalé.

MODES DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Formation du sel potassique. — Si, dans une solution concentrée et bouillante d'irido-dichloro-dioxalate de potassium, on introduit une quantité suffisante de nitrite de potassium, la teinte rouge grenat de la liqueur jaunit d'une manière très sensible et l'on n'observe aucun dégagement gazeux. Par simple refroidissement, la liqueur suffisamment concentrée fournit un abondant dépôt cristallin formé d'aiguilles prismatiques d'une belle teinte orangée, groupées en houppes.

Ces aiguilles, purifiées par de nouvelles cristallisations, résultent, d'après les analyses qui en ont été faites, du remplacement de l'un des radicaux oxaliques du sel primitif par deux groupes nitreux :



Si, au lieu de la quantité théorique de nitrite, on introduit un excès même considérable de ce sel, cet excès reste inemployé et, dans aucun cas, on n'observe une substitution plus complète du radical nitreux.

Toutefois, il se forme toujours dans cette préparation une très minime quantité d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, si tenue qu'elle traverse souvent les filtres et qui présente tous les caractères de ces composés mal définis résultant de l'action des nitrites sur les irido-hexachlorures, et que Gibbs ⁽¹⁾ regardait, à tort d'après Leidié ⁽²⁾, comme les vrais irido-hexanitrites.

(1) W. GIBBS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. IV, 1871, p. 280.

(2) E. LEIDIÉ, *loc. cit.*

C'est sans aucun doute aux faibles traces d'irido-hexachlorure dont l'irido-dichloro-dioxalate n'est jamais exempt, en raison même de son mode de formation, qu'il faut attribuer l'apparition de cette matière pulvérulente.

Transformation du sel potassique dans les divers sels alcalins. — La méthode qui a servi à préparer les divers sels alcalins est exactement celle qui a fourni les divers irido-tétrachloro-oxalates et irido-dichloro-dioxalates.

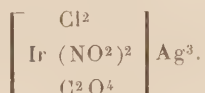
Par addition d'azotate d'argent, le sel potassique est transformé en irido-dichloro-dinitro-oxalate triargentique, peu soluble, facile à laver et cristallisé.

Ce sel d'argent est, à son tour, transformé en sels alcalins par double décomposition avec les chlorures correspondants.

Propriétés générales et caractère complexe des irido-dichloro-dinitro-oxalates. — Comme tous les irido-chloro-oxalates, les irido-dichloro-dinitro-oxalates sont rapidement transformés en irido-hexachlorures par ébullition avec l'acide chlorhydrique même étendu.

En revanche, ni l'acide oxalique, ni l'oxalate neutre, ni les azotites, ni les chlorures n'ont d'action sur eux, pas plus à froid qu'à chaud.

Ces composés sont, d'autre part, des complexes parfaits, aucun des radicaux acides qu'ils renferment n'étant décelé par ses réactifs habituels. C'est ainsi que l'addition à ces sels, parfaitement neutres, des chlorures de calcium ou de baryum ne fournit aucun précipité; l'azotate d'argent donne bien un précipité, mais on verra plus loin que ce précipité cristallin, jaune, n'est nullement du chlorure d'argent, mais bien le composé



Les radicaux nitreux sont eux-mêmes dissimulés puisque, en milieu acide, les irido-dichloro-dinitro-oxalates ne bleussent point l'iodure de potassium amidonné, ni ne décolorent le permanganate de potassium.

Irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassique ⁽¹⁾.

Le sel potassique se présente en aiguilles d'un jaune d'autant plus orangé qu'elles sont plus épaisses; elles sont remarquables par leur transparence et par la netteté de leurs faces. Leur étude cristallographique, faite par Dufet ⁽²⁾, a conduit aux résultats suivants :

Caractères cristallographiques. — Cristaux orthorhombiques formés des faces m (110), g^1 (010), e^1 (011) et a^2 (102), souvent aplatis suivant g^1 avec a^2 très petit ou en prismes m , avec g^1 et e^1 très petits. Pas de clivages.

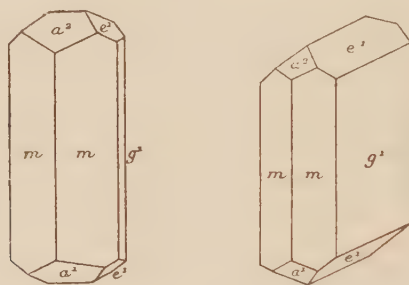


Fig. 8.

Paramètres $a : b : c = 0,59101 : 1 : 0,81461$.

⁽¹⁾ Cette description du sel potassique est la reproduction à peu près exacte de celle qui a paru dans le *Bull. de la Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1910, p. 507, sous le titre suivant : *Sur les dérivés complexes de l'iridium : irido dichloro-dinitro-oxalates*, par M. Vèzes et A. Duffour.

⁽²⁾ A. DUFET, *Bull. Soc. Min.*, t. XXV, 1902, p. 125.

	Angles de normales.	
	Calculés.	Observés.
$mm (110) (\bar{1}\bar{1}0) \dots\dots\dots$	$61^{\circ} 10'$	$61^{\circ} 12'$
$mg^1 (110) (010) \dots\dots\dots$	fond	$59^{\circ} 25'$
$e^1 e^1 (011) (0\bar{1}1) \dots\dots\dots$	fond	$78^{\circ} 20'$
$e^1 g^1 (011) (010) \dots\dots\dots$	$50^{\circ} 50'$	$50^{\circ} 46'$
$a^2 a^2 (102) (\bar{1}02) \dots\dots\dots$	$69^{\circ} 9'$	$69^{\circ} 10'$
$a^2 e^1 (102) (011) \dots\dots\dots$	$50^{\circ} 19', 5$	$50^{\circ} 19'$
$me^1 (110) (011) \dots\dots\dots$	$71^{\circ} 15'$	$71^{\circ} 17'$
$ma^2 (110) (102) \dots\dots\dots$	$60^{\circ} 45'$	$60^{\circ} 46'$

Le plan des axes optiques est parallèle à h^1 . La bissectrice aiguë positive est normale à g^1 . Les axes dans l'air sont très dispersés.

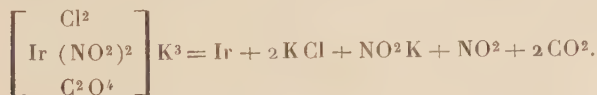
$$2E = 56^{\circ} 12' (\text{Li}), \quad 2E = 63^{\circ} 24' (\text{Na}), \quad 2E = 70^{\circ} 24' (\text{Ti}).$$

Les indices principaux pour la raie D sont :

$$n_g = 1,6692, \quad n_m = 1,5791, \quad n_p = 1,5689.$$

L'irido-dichloro-dinitro-oxalate de potassium est un composé très stable à froid, à l'air et à la lumière.

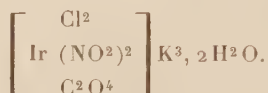
Chauffé entre 100° et 110° , il prend rapidement une teinte jaune pâle et devient opaque en perdant 2^{mol} d'eau. Au-dessus de 250° , il brunit assez rapidement et laisse échapper quelques vapeurs nitreuses. Il paraît entièrement détruit vers 275° , et laisse alors un résidu noir ayant conservé la forme extérieure des cristaux primitifs, formés d'iridium, de chlorure et d'azotite de potassium :



Il est assez intéressant de remarquer que la décomposition du sel est progressive et ne se manifeste par aucune déflagration; il se comporte donc à cet égard exactement comme l'irido-tétrachloro-oxalate, alors que les deux sels,

plus riches en radical oxalique, l'irido-dichloro-dioxalate et surtout l'irido-trioxalate, déflagrent vivement, le premier vers 245°, le deuxième dès 160°. Le pouvoir détonant de ces divers composés dépend donc uniquement de la teneur en radical oxalique et il croît comme celle-ci.

Analyse. — L'irido-dichloro-dinitro-oxalate de potassium séché à froid sur du papier à filtres, a sa composition représentée par la formule



I. 0^g,5336 de substance, chauffée à 120° jusqu'à poids constant, a perdu 0^g,0339 d'eau; après addition de SO⁴H² et calcination, il reste un résidu pesant 0^g,4060, formé de 0^g,1711 de Ir et de 0^g,2349 de SO⁴K² contenant 0^g,1055 de K.

II. 0^g,5273 de substance, après fusion avec CO²KNa, a laissé un résidu de 0^g,1678 de Ir et une quantité de chlorure renfermant 0^g,0642 de Cl.

III. 0^g,4376 de substance, après fusion avec CO²KNa, a laissé 0^g,1407 de Ir et une quantité de chlorure renfermant 0^g,0503 de chlore.

IV. 0^g,3722 de substance calcinée en présence d'acide tungstique et de cuivre a donné 0^g,0170 d'azote et 0^g,0560 de gaz carbonique.

			Trouvé.			
		Calculé pour 100.	I.	II.	III.	IV.
Ir. . .	193,1	32,33	32,07	31,82	32,15	»
2Cl ..	70,9	11,87	»	12,17	11,50	»
2N: ..	28,0	4,69	»	»	»	4,58
2CO ² .	88,0	14,73	»	»	»	15,04
3K. . .	117,3	19,64	19,78	»	»	»
2H ² O.	36,0	6,03	6,35	»	»	»

Irido-dichloro-dinitro-oxalate trirubidique.

Ce composé cristallise toujours en cristaux d'un beau jaune orangé, peu transparents.

Caractères cristallographiques. — Ces cristaux, dont les

faces sont assez peu réfléchissantes, offrent l'apparence et à peu près les angles d'un prisme quadratique m (110) que terminerait aux deux extrémités la pyramide a^1 (101).

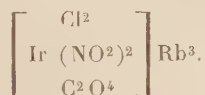
Un examen optique attentif décèle pour ces cristaux une constitution plus complexe.

Une lame, taillée normalement aux arêtes du prisme, présente en effet, en lumière convergente, le système de lemniscates caractéristique des cristaux biaxes. Les deux axes sont, d'ailleurs, très rapprochés et leur bissectrice aiguë, parallèle aux arêtes du prisme, est négative. On observe une faible dispersion avec $\rho < \nu$.

D'autre part, il existe dans la section du prisme plusieurs plages qui se distinguent par l'orientation du plan des axes; ce plan a pour trace tantôt l'une des diagonales du carré de section, tantôt l'autre.

Ainsi donc, le sel de rubidium est, en réalité, orthorhombique quasi-quadratique, et ses cristaux s'associent en prismes pyramidés pseudo-quadratiques.

Analyse. — Après dessiccation à froid sur du papier à filtres, le sel rubidique et anhydre admet pour formule



0^g,1971 de substance n'éprouve aucune perte de poids à 150°. Après dessiccation et addition de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, elle laisse un résidu pesant 0^g,1663 formé de 0^g,0543 de Ir et de 0^g,1120 de $\text{SO}^4 \text{Rb}^2$ contenant 0^g,0717 de Rb.

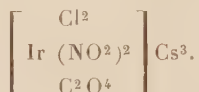
		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	27,57	27,57
3 Rb.....	256,3	36,60	36,42

Irido-dichloro-dinitro-oxalate tricæsique.

Le sel de cæsium ne forme jamais que des cristaux microscopiques, offrant en masse l'apparence d'une poudre jaune pâle.

Ces cristaux, allongés et fuselés, sont toujours plus ou moins déchiquetés à leurs extrémités et striés à leur surface; ils sont souvent maclés en croix, mais le groupement ne se manifeste parfois que par un angle rentrant à chaque extrémité. La biréfringence est faible et l'extinction à peu près parallèle à l'allongement.

Analyse. — Le sel de cæsium est anhydre et représenté par la formule



0^g,1189 de substance n'éprouve aucune perte de poids à 140°. Après calcination et addition de SO⁴ H², il reste un résidu pesant 0^g,1036 formé de 0^g,0277 de Ir et de 0^g,0759 de SO⁴ Cs² contenant 0^g,0557 de Cs.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir	193,1	22,92	23,33
3 Cs	398,4	47,29	46,96

Irido-dichloro-dinitro-oxalate triammonique.

Le sel ammoniacal cristallise, par évaporation spontanée de sa solution, en larges lamelles minces, orangées, à contour rectangulaire.

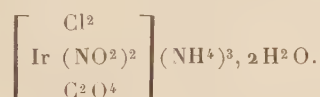
Il se fait en même temps quelques cristaux prismatiques plus riches en faces, trop petits cependant pour se prêter à des mesures goniométriques, mais dont l'aspect rappelle très exactement celui du sel potassique.

Ces deux sels, potassique et ammonique, cristallisant tous deux avec 2^{mol} d'eau, sont fort probablement isomorphes.

Mais alors que, à froid, le sel potassique ne perd pas d'eau, même sur l'acide sulfurique concentré, le sel ammoniacal s'effleurit lentement à l'air libre, très rapidement dans une atmosphère sèche, et devient anhydre.

Le sel ammoniacal, chauffé avec précaution, se déshydrate d'abord, brunit ensuite, puis déflagre vivement avec projection de matière en émettant d'épaisses fumées blanches; il reste un résidu brun rouge clair qui, plus fortement chauffé, se décompose brusquement à son tour, ne laissant plus qu'un résidu gris d'iridium.

Analyse. — Le sel ammoniacal hydraté, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



0^g,1150 de matière, laissée jusqu'à poids constant sur SO⁴H², perd 0^g,0083 d'eau et, calcinée, fournit 0^g,0425 d'Ir.

		Calculé.	Trouvé.
Ir.....	193,1	36,15	36,95
2 H ² O	36,0	6,74	7,21

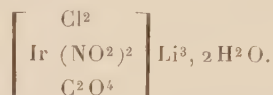
Irido-dichloro-dinitro-oxalate trilitique.

Le sel de lithium cristallise mal. Sa solution aqueuse, abandonnée à l'air sans précaution, se concentre, mais reste indéfiniment à l'état de solution sursaturée plus ou moins visqueuse. Si l'on prend la précaution de la maintenir à une température légèrement supérieure à la température ordinaire, à 30°-40° par exemple, la matière ne tarde pas à se prendre en sphérolites.

Ces sphérolites constituent une forme instable du sel, le simple frottement d'une baguette de verre les transformant en une masse opaque où l'on reconnaît de nombreuses lamelles à contour hexagonal, éteignant en nicols croisés, à peu près dans la direction de leur allongement.

Le sel de lithium est très déliquescent et très soluble dans l'eau; il colore légèrement l'alcool, mais non l'éther.

Analyse. — Le sel de lithium, séché sur l'acide sulfurique, cristallise avec 2^{mol} d'eau



0^g,1691 de matière maintenue à 120° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0136 d'eau; après addition de SO⁴ H² et calcination, elle laisse un résidu pesant 0^g,1170, formé de 0^g,0613 de Ir et de 0^g,0557 de SO⁴ Li² contenant 0^g,0071 de Li.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	38,53	36,25
3 Li.....	21,0	4,19	4,18
2 H ² O.....	36,0	7,19	8,04

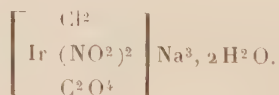
Irido-dichloro-dinitro-oxalate trisodique.

Le sel sodique cristallise beaucoup plus aisément que le sel précédent par la simple évaporation spontanée de sa solution.

Il forme des cristaux microscopiques en prismes aplatis mal terminés, souvent associés en houppes, faiblement biréfringents, éteignant en nicols croisés dans une direction un peu oblique sur l'allongement.

Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et se distinguent du sel lithique en ce qu'ils ne sont nullement déliquescents.

Analyse. — Le sel sodique, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



0^g,1554 de substance, chauffée à 110° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0098 d'eau; après calcination et addition de SO⁴ H², il reste un résidu pesant 0^g,1141 formé de 0^g,0534 de Ir et de 0^g,0607 de SO⁴ Na² renfermant 0^g,0197 de Na.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	35,16	34,36
3 Na.....	69,0	12,56	12,67
2 H ² O.....	36,0	6,56	6,31

Irido-dichloro-dinitro-oxalate trithalleux.

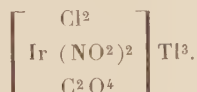
Le sel thalleux s'obtient directement comme le sel d'argent, à partir du sel potassique.

Il forme un feutrage d'aiguilles jaune clair prismatiques assez mal formées, peu biréfringentes, éteignant en nicols croisés dans la direction de l'allongement.

Ce sel est très stable à l'air et à la lumière, aussi bien à froid qu'à une température voisine de 100°.

Il ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther; à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout beaucoup mieux dans l'eau chaude.

Analyse. — Le sel thalleux est anhydre et sa composition répond à la formule



0^g,0997 de matière calcinée, après addition répétée de HCl, laisse un résidu de Ir pesant 0^g,0182.

		Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Ir.....	193,1	18,28	18,25
3 TI.....	612	57,95	»

Irido-dichloro-dinitro-oxalate triargentique.

J'ai déjà indiqué sommairement comment on obtient ce sel d'argent. Il faut avoir soin, pour éviter son altération, de verser la quantité strictement nécessaire d'azotate d'argent dans une solution concentrée et froide de sel potassique; un précipité jaune clair apparaît, qu'on lave plusieurs fois à l'eau froide.

Amorphe au début, il cristallise spontanément au contact de l'eau, d'autant plus vite que l'eau est plus chaude et plus pure.

Caractères cristallographiques.—L'irido-dichloro-dinitro-oxalate triargentique offre l'aspect de lamelles microscopiques, en forme de parallélogramme, plus ou moins épaisses et striées parallèlement aux bords.

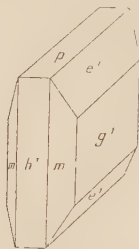


Fig. 9.

L'examen optique de ces cristaux montre nettement qu'ils sont monocliniques et, le plus souvent, limités par les faces p (001), h^1 (100), g^1 (010); ils présentent parfois aussi les faces m (110), e^1 (011) toujours très réduites.

L'angle des faces p , h^1 , mesuré au moyen de l'oculaire à réticule d'un microscope, est d'environ 65° .

Ces cristaux sont biréfringents et dans g^1 (010) l'une des directions d'extinction en nicols croisés fait $37^\circ 30'$ environ avec l'arête $h^1 g^1$, dans l'angle aigu ph^1 . Dans g^1 , pas de pléochroïsme sensible.

Ces cristaux, que la lumière n'altère pas, sont très stables à froid et même un peu au-dessus de 100° .

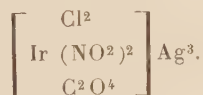
Ils sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther, fort peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, mais ils se dissolvent très aisément dans l'ammoniaque.

Chauffés assez fortement, ils brunissent, puis noircissent progressivement en dégageant des vapeurs nitreuses. Leur décomposition, qui paraît complète à partir de 260° , laisse

un résidu noir formé d'iridium, de chlorure et d'azotite d'argent (calculé : 82,55 pour 100; trouvé : 82,05).

Pas plus que dans le cas des autres irido-chloro-nitro-oxalates, cette décomposition n'est accompagnée de déflagration, alors que l'irido-dichloro-dioxalate triargentique déflagre avec projection de matière vers 270°, et que l'irido-trioxalate, détonne avec une extrême violence vers 140°-150° (1). Cette observation confirme pleinement la remarque faite à propos du sel potassique sur le rapport existant entre le pouvoir détonant de ces composés complexes et la proportion de radical oxalique qu'ils renferment.

Analyse. — Le sel d'argent, séché à froid sur du papier à filtres, est anhydre et admet pour formule



0^g,2508 de substance réduite dans l'hydrogène laisse un résidu pesant 0^g,1699 formé de 0^g,0630 de Ir et de 0^g,1069 de Ag.

		Calculé.	Trouvé.
Ir.....	193,1	25,15	24,86
3 Ag.....	323,7	42,17	42,18

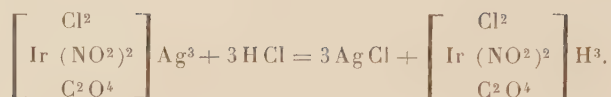
Acide irido-dichloro-dinitro-oxalique.

Cet acide s'obtient comme les précédents, en versant sur son sel triargentique, pris à l'état solide, la quantité équivalente d'acide chlorhydrique en solution aqueuse froide.

Après filtration, la liqueur ainsi obtenue, d'une belle teinte jaune vif, n'est autre qu'une solution aqueuse du triacide irido-dichloro-dinitro-oxalique résultant de la

(1) GIALDINI, *loc. cit.*

réaction



Elle est, en effet, capable de déplacer, non seulement des acides faibles comme l'acide carbonique des carbonates, mais aussi les acides minéraux les plus forts, comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique lui-même. Si l'on dissout, par exemple, du sulfate dipotassique dans cette liqueur jaune, on recueille après évaporation d'abondantes aiguilles d'irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassique baignant dans l'acide sulfurique mis en liberté.

Instabilité et mode de décomposition de l'acide irido-dichloro-dinitro-oxalique. — Ces réactions mettent hors de doute l'existence à l'état libre de l'acide irido-dichloro-dinitro-oxalique

Il n'est cependant pas possible d'isoler cet acide, comme les précédents, à l'état solide. Si l'on évapore, en effet, sa solution aqueuse sur l'acide sulfurique, elle conserve sa teinte jaune d'or jusqu'à la consistance sirupeuse. Mais, sous l'effet d'une concentration excessive, elle prend une teinte rouge grenat assez foncée. Elle est, à ce moment, homogène et offre l'aspect d'un vernis amorphe.

Exposée de nouveau à l'air, elle s'hydrate rapidement, redevient plus fluide, d'une teinte orangée plus claire et de nombreux cristaux incolores d'acide oxalique apparaissent.

Il se dégage aussi de la matière rouge presque sèche des vapeurs nitreuses, reconnaissables à leur odeur et que l'artifice suivant permet de déceler à coup sûr : il suffit d'aspirer l'air pris au voisinage de la substance à travers un tube effilé renfermant une goutte de réactif à l'iodure de potassium amidonné; cette liqueur bleuit aussitôt. Le

permanganate, traité de même, est décoloré peu à peu.

Par contre, il ne semble se produire aucun départ de chlore. Il me paraît vraisemblable dans ces conditions que la substance incristallisable, de couleur rouge toujours plus ou moins orangée, possède une constitution analogue à celle des substances précédemment rencontrées et qu'il est possible de la représenter, elle aussi, par une formule à facteurs variables :



ce qui revient à formuler comme il suit le mode de décomposition spontanée de l'acide irido-dichloro-dinitro-oxalique :

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ \text{Ir} (\text{NO}^2)^2 \\ \text{C}^2\text{O}^4 \end{array} \right] \text{H}^2 + p\text{H}^2\text{O} \\ &= \text{IrCl}^2(\text{NO}^2), m\text{NO}^2\text{H}, n\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2, p\text{H}^2\text{O} \\ &+ (I - m)\text{NO}^2\text{H} + (I - n)\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2. \end{aligned}$$

J'ajouterai, pour confirmer l'analogie ainsi admise, que cette matière incristallisable, très soluble dans l'eau et quelque peu dans l'éther, présente une réaction très acide. Elle fait effervescence avec les carbonates et fournit ainsi des substances salines incristallisables, très solubles, s'il s'agit tout au moins des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

L'addition de nitrate d'argent à ces substances, acides ou neutres, décolore entièrement les liqueurs et, en même temps que l'argent, précipite tout l'iridium. Il faut en conclure que ces matières, elles aussi, sont de véritables complexes, au même titre que les précédentes et tout autant que les composés les mieux définis.

DEUXIÈME PARTIE.

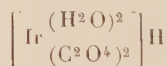
ÉTUDE DES DIVERS TYPES D'ACIDE IRIDO-OXALIQUES
ET DE QUELQUES-UNS DE LEURS SELS.

Après avoir, dans les précédents Chapitres, décrit quelques acides complexes de l'iridium et recherché suivant quel mode s'effectue leur décomposition spontanée, il reste à examiner le cas de l'acide irido-trioxalique lui-même.

Cet acide a été préparé pour la première fois par Gialdini (*loc. cit.*) qui le transformait aussitôt en sel neutre potassique. Mais, comme on le verra dans la suite, il n'aurait pu, sans l'altérer, le séparer d'une notable quantité d'acide oxalique qui l'accompagne nécessairement.

Mon premier soin a donc été d'isoler cet acide à l'état de pureté en appliquant simplement le procédé, fondé sur l'emploi du sel argentique, qui m'avait fourni les acides déjà décrits.

Si les caractères physiques de cet acide irido-trioxalique n'offrent aucune particularité bien remarquable, il n'en est pas de même de ses propriétés chimiques. Cet acide, comme les autres, se décompose spontanément, en effet, et perd lui aussi de l'acide oxalique. Mais cette altération, au lieu de se poursuivre lentement, par une suite continue d'états non définis, correspondant à des substances incristallisables, s'arrête, quelque temps du moins, après la formation d'un composé bien défini, l'acide irido-diaquodioxalique,



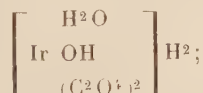
qui résulte de la substitution de 2^{mol} d'eau à 1^{mol} d'acide oxalique.

Ce nouvel acide, et surtout son sel potassique, rapprochent une fois de plus l'iridium des divers métaux trivalents voisins du fer. Mais leur propriété, de beaucoup la plus intéressante, est qu'ils permettront l'étude systématique d'un phénomène succinctement signalé dans la première partie de ce travail, et méconnu jusqu'à ces derniers temps, semble-t-il, par la plupart des chimistes qui auraient pu l'observer dans des circonstances analogues.

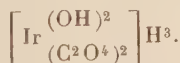
Ce phénomène consiste dans un accroissement de l'acidité de certaines substances hydratées sous l'influence de diverses circonstances de milieu, physiques ou chimiques, et qui s'explique par un dédoublement acide des molécules d'eau de constitution renfermées dans ces substances ⁽¹⁾.

C'est ainsi qu'en réalisant le dédoublement successif des 2^{mol} d'eau que possède l'acide irido-diaquo-dioxalique, j'ai obtenu des sels se rattachant à ces deux nouveaux types d'acides :

1° A l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique



2° A l'acide irido-dihydroxo-dioxalique



Le premier de ces acides a pu lui-même être isolé sous

(1) De semblables dédoublements ont été admis déjà pour interpréter des phénomènes d'hydrolyse; mais, jusqu'ici, on ne les avait observés que dans les complexes électro-positifs formés par un métal (Cr, Co, ...) uni à des molécules entières (NH³, HO², ...). Voir à ce sujet : A. WERNER, *Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 4098 et suiv.; P. PFEIFFER, *Ibid.*, t. XXXIX, 1906, p. 1864, et t. XL, 1907, p. 4026; N. BJERRUM, *Zeit. phys. Chem.*, t. LIX, 1907, p. 336.

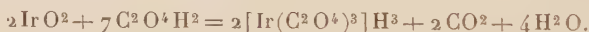
la forme de beaux cristaux parfaitement mesurables. Ces véritables changements de fonction apparaissent dans des circonstances qui rappellent le phénomène de la tautométrie, bien connu en Chimie organique. Il faut sans doute voir là une manifestation de cette analogie profonde de la chimie du carbone et de la chimie des complexes métalliques.

CHAPITRE I.

Acide irido-trioxalique et irido-trioxalate monopotassique.

I. — ACIDE IRIDO-TRIOXALIQUE.

Préparation. — Gialdini a préparé une solution impure de cet acide en faisant bouillir longtemps le bioxyde bleu d'iridium $\text{Ir}(\text{OH})_3$ fraîchement précipité et débarrassé autant que possible des alcalis, avec un excès d'acide oxalique suffisant pour réduire tout d'abord le bioxyde d'iridium à l'état de sesquioxyde, pour dissoudre le sesquioxyde ensuite. L'équation suivante résume ces deux actions :



Cette opération fournit, après filtration, une liqueur qui doit à l'acide irido-trioxalique sa belle teinte jaune d'or.

Mais, comme pour favoriser la réaction et pour transformer à coup sûr la totalité de l'oxyde bleu dont le dosage est incertain, il est nécessaire d'employer un excès notable d'acide oxalique, cet excès reste dans la liqueur. On ne peut songer à l'en séparer par quelque dissolvant approprié ou par une cristallisation fractionnée en raison même de l'instabilité de l'acide irido-trioxalique.

Il m'a donc semblé préférable de transformer cette solution en sel neutre tripotassique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}]^3, 4\text{H}^2\text{O}$,

puis en sel triargentique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Ag}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, comme l'a fait Gialdini lui-même ⁽¹⁾.

Il suffit de verser alors sur ce sel argentique la quantité équivalente d'acide chlorhydrique en solution à peu près normale pour transformer tout l'argent en chlorure facile à retenir sur un filtre :



La solution jaune, très limpide, ainsi obtenue, soumise à l'action du vide sur l'acide sulfurique, ne tarde pas à se figer en une sorte de vernis jaune orangé transparent, craquelé, et qui renferme, disséminés dans sa masse, beaucoup de cristaux jaunes.

Caractères cristallographiques. — Ces cristaux offrent l'aspect de lamelles rectangulaires ayant assez souvent leurs sommets abattus par les côtés d'un losange dont l'angle aigu vaut 42° environ. Ces cristaux anisotropes ont leurs directions d'extinction parallèles aux côtés du rectangle.

Ils offrent un pléochroïsme notable : la vibration parallèle à l'allongement qui, d'ailleurs, va le moins vite, donne une lumière d'un jaune orangé plus foncé que la vibration perpendiculaire.

J'ai observé que la formation des lamelles rectangulaires est parfois précédée de l'apparition de longues baguettes prismatiques à section hexagonale, nettement terminées par deux bases planes, à extinction très oblique sur l'allongement et fréquemment associées en croix obliques. Ces cristaux prismatiques sont fort instables ; ils ne tardent pas à se transformer spontanément en paquets

(1) En raison de sa trop faible solubilité, l'emploi de l'acétate d'argent, conseillé par cet auteur pour transformer le sel potassique en sel argentique, ne m'a fourni aucun résultat. Je me suis donc borné à utiliser l'azotate d'argent.

de lamelles rectangulaires appartenant à la première forme décrite.

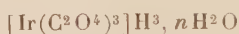
Propriétés et composition. — Les cristaux et la matière amorphe qui les enrobe sont peu déliquescents, très solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

En les reprenant par l'eau, on obtient une solution qui rougit fortement le tournesol, fait effervescence avec les carbonates et peut même déplacer de leurs sels l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique; en présence du chlorure de potassium, par exemple, tout l'iridium est transformé en irido-trioxalate tripotassique et uniquement en ce sel.

On n'a donc aucune raison d'attribuer l'aspect hétérogène de la substance à une cause autre que la simple difficulté de cristallisation en liqueur trop visqueuse. J'ai fort nettement observé du reste que si l'on ralentit la dessiccation dès qu'apparaissent les premiers germes cristallins, on provoque une cristallisation fort avancée quoique toujours incomplète.

Il n'est donc pas douteux que cette matière physiquement hétérogène représente l'acide irido-trioxalique plus ou moins hydraté, les cristaux, que je n'ai malheureusement pu isoler, constituant seuls un hydrate défini.

Une formule telle que



peut représenter la composition globale de la masse et l'on trouve qu'après une dessiccation prolongée sur l'acide sulfurique, la valeur de n , calculée d'après la proportion d'iridium trouvée dans la substance, s'écarte toujours assez peu de la valeur 4.

Il était intéressant d'appliquer à ce nouvel acide les procédés acidimétriques usuels. L'emploi des indicateurs

colorés ne fournit que des virages assez incertains, dont les résultats rapportés au poids d'iridium concordent cependant à moins du $\frac{1}{10}$ avec les valeurs prévues ⁽¹⁾.

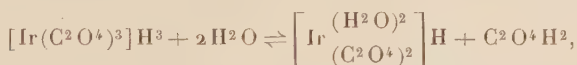
	Calculé.	Trouvé.	
		Phtaléine.	Tournesol.
$\frac{\text{Ir}}{3\text{H}} \dots\dots$	$\frac{193,1}{3} = 64,4$	59,1	68,5

Instabilité de l'acide irido-trioxalique. — Maintenu dans une atmosphère sèche, l'acide irido-trioxalique garde pendant quelques jours ses propriétés.

Ensuite, sans que son aspect se modifie, il s'altère, car repris par l'eau, il n'est plus susceptible de cristalliser par dessiccation rapide, ni surtout de transformer le carbonate de potassium en irido-trioxalate : la matière, toujours acide ainsi neutralisée, ne cristallise même pas et ne présente plus parfois que quelques rares lamelles arrondies.

Je ne saurais dire de quelle nature est cette nouvelle substance, très instable elle-même, puisque reprise à son tour par l'eau, elle verdit peu à peu et, en moins d'une heure parfois, acquiert une teinte vert émeraude foncé. En même temps, de l'acide oxalique se sépare.

Si l'on se borne à ne considérer que les termes extrêmes de cette transformation, on peut l'exprimer ainsi



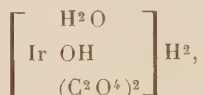
la couleur vert foncé étant, comme on le verra dans le Chapitre suivant, celle de l'acide irido-diaquo-dioxalique figuré au second membre.

La formation de ce dernier acide semble parfois être plus

⁽¹⁾ J'ai vainement essayé la méthode de Kieffer (DENIGÈS, *Chim. anal.*, 2^e éd., p. 376), qui permet généralement un dosage précis des acides colorés. Elle n'a fourni aucun résultat.

directe. Si l'on abandonne à l'air, par une température froide ne dépassant guère 10° C., l'acide irido-trioxalique impur préparé par le procédé de Gialdini, la liqueur tout d'abord jaune verdit, et prend en quelques heures la teinte vert émeraude foncé, même en liqueur saturée d'acide oxalique. La transformation ultérieure en sels potassiques montre qu'une partie de l'acide irido-trioxalique reste dans ces conditions inaltéré.

Si la température ambiante n'est pas assez froide, l'acide vert ne se forme pour ainsi dire plus; c'est un de ses isomères, l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique



seul stable aux températures plus élevées, qui apparaît.

Bien que la teinte de cet acide soit jaune vif, la liqueur brunit assez fortement par suite d'un phénomène secondaire d'oxydation. Si l'on conserve, en effet, la liqueur acide à l'abri de l'air dans un tube scellé, elle garde sa teinte jaune, mais elle brunit à la surface dès qu'on laisse rentrer l'air. Il se forme vraisemblablement quelque composé iridi-oxalique de couleur brune, les combinaisons iridiques ayant en général une couleur très foncée ⁽¹⁾. Sous l'action de la chaleur, cette teinte brune disparaît généralement.

Ces indications suffisent à montrer quelle complexité peut se présenter dans les altérations de l'acide irido-trioxalique. Bien des points restent encore à élucider, et cependant je m'estime heureux d'avoir réussi, avec le peu de matière dont je disposais, à établir la constitution de quelques-uns des composés si intéressants que ces réactions font apparaître.

⁽¹⁾ Cette explication est nettement confirmée par le fait signalé en note, au bas de la page 95.

II. — IRIDO-TRIOXALATE DIACIDE MONOPOTASSIQUE.

Avant de passer à l'étude des acides irido-aquo-oxaliques, je compléterai la connaissance de l'acide irido-trioxalique par l'examen des curieuses propriétés de son sel monopotassique.

Préparation. — Pour préparer ce sel acide, on dissout le sel neutre tripotassique dans la plus petite quantité possible d'eau froide et on l'additionne ensuite d'un très grand excès d'acide chlorhydrique concentré. Abandonnée à l'évaporation spontanée dans l'air, la liqueur ne tarde pas à fournir des flocons légers formés de fines aiguilles jaune pâle auxquelles l'analyse conduit à attribuer la formule



Elles résultent donc d'un déplacement partiel de l'acide irido-trioxalique par l'acide chlorhydrique.

On vient de voir, d'autre part, que, si l'acide chlorhydrique n'est pas en excès et peut s'éliminer par évaporation, l'acide irido-trioxalique le déplace totalement des chlorures. Il faut en conclure que l'une des fonctions acides de l'acide irido-trioxalique est plus forte que celle de l'acide chlorhydrique, mais que les deux autres sont de force comparable à cette dernière et peuvent donner lieu à des équilibres régis par la loi d'action de masse



J'ai déjà montré, dans la première Partie, que cette action de l'acide chlorhydrique n'est pas la seule; prépondérante à froid, elle est remplacée de plus en plus, à mesure que la température s'élève, par une action de substitution qui finit même par se produire seule bien avant l'ébullition et qui communique à la liqueur une teinte de plus en plus foncée



Propriétés physiques. — L'irido-trioxalate monopotassique forme de longues aiguilles jaunes très déliées, à section presque carrée, nettement terminées par un dôme dont l'arête marque l'une des diagonales de la section.

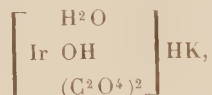
Ces aiguilles sont biréfringentes, à extinction un peu oblique sur l'allongement, nettement pléochroïques (jaune pâle dans les directions voisines de l'allongement, jaune vif dans les directions perpendiculaires).

Elles sont assez solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, et la solution rougit fortement le tournesol; elles se dissolvent beaucoup moins dans les solutions chlorhydriques.

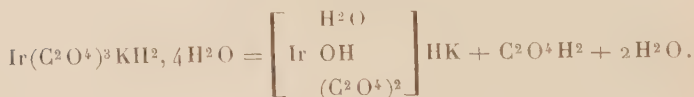
Chauffées vers 100°-105°, elles s'effleurissent, perdant 4^{mol} d'eau, puis, si la température s'élève, elles brunissent et se détruisent peu à peu sans déflagration, laissant un résidu noir, formé d'iridium et de carbonate potassique.

Propriétés chimiques et constitution. — Les aiguilles que je viens de décrire sont parfaitement homogènes au microscope; il y a donc bien lieu de penser qu'elles constituent un composé parfaitement défini.

Ce composé est cependant si instable qu'on le prendrait volontiers pour un véritable mélange équimoléculaire d'acide oxalique $C^2O^4H^2$, et d'un sel qui sera étudié plus loin, l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique



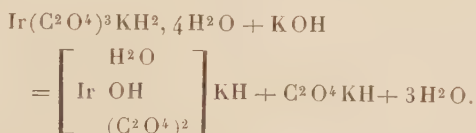
ce mélange résultant d'un dédoublement tel que celui-ci



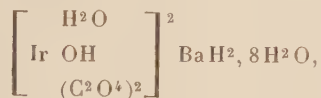
Il suffit, en effet, de faire bouillir la solution aqueuse de ce sel pour recueillir, par refroidissement, non plus les

aiguilles primitives, mais de larges lamelles d'irido-aquo-hydroxo-dioxalate, mélangées de cristaux incolores d'acide oxalique.

Ayant eu, d'autre part, l'intention de faire par synthèse l'irido-trioxalate dipotassique, j'ajoutai 1^{mol} de potasse en liqueur normale à 1^{mol} du sel monopotassique pris à l'état solide; chaque aiguille de ce dernier sel se hérissait aussitôt de cristaux jaunes qui se développaient à ses dépens et la faisaient finalement disparaître. À mon grand étonnement, ces nouveaux cristaux ne renfermaient, comme les cristaux primitifs, que 1 atome de potassium pour 1 atome d'iridium; une étude attentive me permit de les identifier sans difficulté à l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique obtenu, comme on le verra bientôt, par des voies très différentes. La molécule de potasse ajoutée avait simplement servi à former de l'oxalate acide monopotassique qu'on pouvait recueillir par évaporation



Si l'on ajoute du chlorure de baryum, il ne se fait aucun précipité, mais il ne tarde pas à se former de nombreux rhombododécaèdres jaunes, très caractéristiques, du bisirido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monobarytique

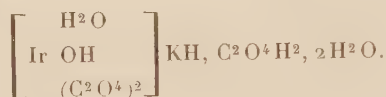


qui sera prochainement décrit.

Si enfin c'est du nitrate d'argent qu'on verse sur les aiguilles, il se forme aussitôt un précipité blanc d'oxalate argentique.

De tous ces faits, il résulte que l'irido-trioxalate mono-

potassique se comporte bien plutôt comme un sel double que comme un véritable sel complexe, ce sel double offrant cette particularité que l'un de ses constituants serait un complexe. Il pourrait donc sembler peu justifié de conserver à ce sel la formule des irido-trioxalates et une notation telle que la suivante rendrait mieux compte de la plupart de ses réactions



Mais il ne faut pas oublier que la facilité d'élimination totale de l'eau contenue dans ce sel rend assez peu vraisemblable la préexistence, dans le sel solide, du groupement complexe qu'une telle formule suppose.

Analyse. — Les aiguilles qui viennent d'être décrites, séchées à froid sur du papier filtré, ont la composition figurée par la formule



I. 0^g,1616 de substance, chauffée à 100°-105° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0210 d'eau. Après addition de SO⁴ H² et calcination, il reste un résidu pesant 0^g,0811, formé de 0^g,0560 de Ir et de 0^g,0251 de SO⁴ K² renfermant 0^g,0113 de K.

II. 0^g,1704 de substance, additionnée de SO⁴ H² et calcinée, laisse un résidu pesant 0^g,0826 formé de 0^g,0572 de Ir et de 0^g,0254 de SO⁴ K² renfermant 0^g,0114 de K.

III. 0^g,1684 de substance, calcinée en présence de TuO³, fournit 0^g,0748 de CO².

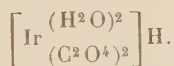
IV. 0^g,2119 de substance, calcinée dans un courant d'oxygène, fournit 0^g,0311 d'eau.

			Trouvé.				
			Calculé. pour 100.	I.	II.	III.	IV.
Ir.....	193,1	33,86	34,65	33,56	»	»	
6CO ²	264,0	46,30	»	»	44,45	»	
K.....	39,1	6,85	6,97	6,73	»	»	
2H.....	2,0	0,35	»	»	»	0,23	
4H ² O.....	72,0	12,63	12,99	»	»	»	
5H ² O.....	90,0	15,75	»	»	»	14,70	

CHAPITRE II.

L'acide irido-diaquo-dioxalique et son sel potassique.

J'ai précédemment attribué la teinte vert émeraude foncé que prennent les solutions aqueuses de l'acide irido-trioxalique altéré, à la présence d'un acide irido-diaquo-dioxalique



A vrai dire, je n'ai pas isolé cet acide, trop instable, ainsi qu'on va le voir, mais son existence en solution aqueuse peut être regardée comme établie par la possibilité d'obtenir son sel potassique, vert lui aussi, en additionnant d'une quantité convenable de potasse la liqueur acide verte.

Instabilité de l'acide vert. — Mais si, dans le but d'isoler cet acide par cristallisation fractionnée, on soumet la liqueur acide verte à l'évaporation, la teinte finit par jaunir, et il se forme des cristaux incolores d'acide oxalique enrobés dans une matière jaune, confusément cristallisée.

L'acide oxalique est éliminé à la pince, puis ensuite par des lavages à l'éther, qui ne dissolvent nullement la matière jaune. Celle-ci, reprise par l'eau, forme après évaporation de fines aiguilles ramifiées, peu biréfringentes, quelque peu déliquescentes, très solubles dans l'eau et à réaction nettement acide.

Neutralisées par la potasse ou bien mises au contact des chlorures de potassium ou de baryum, elles fournissent quelques rares cristaux des irido-aquo-hydroxo-dioxalates correspondants. Comme elle ne constitue certainement pas l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique décrit plus loin, je ne saurais émettre aucune hypothèse sur la nature d'une

telle substance qui se produit d'une manière très constante lorsqu'on évapore à sec les solutions obtenues par le procédé de Gialdini, qu'elles soient vertes, jaunes ou brunes suivant l'altération qu'elles ont subie, ou même les solutions d'acide irido-trioxalique pur préparées à partir du sel d'argent.

L'analyse montre qu'après une dessiccation prolongée à froid, la composition de cette substance répond à peu près à la formule



I. 0^g,0842 de matière, calcinée très lentement dans le vide, laisse un résidu d'Ir métallique pesant 0^g,0354 et fournit 16^{cm}³,5 (0^o,760) d'un gaz dont les $\frac{7}{8}$ (14^{cm}³,4) sont du gaz carbonique absorbé par la potasse et $\frac{1}{8}$ (2^{cm}³,1) de l'oxyde de carbone.

II. 0^g,1417 de matière, calcinée très lentement dans le vide, laisse un résidu d'Ir métallique pesant 0^g,0606 et fournit un gaz qui, après passage sur Cu O, est entièrement absorbé par KOH et pèse 0^g,0557.

		Calculé pour	Trouvé.	
		$\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}(\text{H}^2\text{O})^{4,5}$	I.	II.
		pour 100.		
Ir.....	193,1	42,80	42,0	42,8
4 CO ²	176,0	39,01	39,2	39,3
H.....	1,0	18,19	18,8	17,9 par diff.
4,5 H ² O.	81,0			

Irido-diaquo-dioxalate monopotassique.

Préparation. — Les solutions vertes que fournit l'altération de l'acide irido-trioxalique sont un mélange assez complexe. L'addition de potasse à ces liqueurs permet, en effet, d'en retirer par cristallisation fractionnée et dans l'ordre suivant, un sel vert foncé qui constitue l'irido-diaquo-dioxalate monopotassique, puis un sel jaune assez clair, mélange à proportion variable du sel acide et du sel neutre de l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique et enfin

de beaux cristaux orangés de l'irido-trioxalate tripotassique. L'oxalate de potassium se dépose le dernier.

Or, le sel vert étant altéré par un excès de potasse, on conçoit qu'il soit à peu près impossible d'ajouter à une solution acide de composition aussi incertaine la quantité de cette base qui fournirait le meilleur rendement en sel vert. J'ai donc empiriquement procédé ainsi : la liqueur verte est débarrassée tout d'abord de la plus grande quantité de l'acide oxalique par refroidissement à 0°, suivi d'une décantation. Elle est ensuite divisée en deux parties égales ; l'une d'elles est additionnée de carbonate de potassium jusqu'à ce que l'effervescence cesse et que la liqueur commence à devenir nettement orangée ; elle est alors mélangée à la première fraction et maintenue à basse température. La liqueur reprend peu à peu sa teinte vert foncé et fournit un abondant dépôt de même couleur.

Si, dans la liqueur primitive, il n'y avait que de l'acide vert, la teinte orangée apparaîtrait (*voir* p. 90), après addition à la première fraction de 2^{mol} de potasse pour 1 atome d'iridium. Le mélange des deux moitiés de la liqueur renfermerait dès lors des quantités équimoléculaires de potasse et d'acide, c'est-à-dire précisément la proportion qui doit fournir le sel vert irido-monopotassique. En fait, cette circonstance favorable ne sera que fort grossièrement réalisée.

Le dépôt vert est recueilli, rapidement dissous dans la plus petite quantité possible d'eau tiède, et la solution refroidie soumise ensuite à l'évaporation par le vide sur l'acide sulfurique.

Il se forme bientôt des amas de cristaux d'un vert sombre qu'on sépare sans trop tarder, afin qu'ils ne soient pas mélangés aux dépôts cristallins ultérieurs de plus en plus jaunes qu'abandonnent les eaux-mères, qui jaunissent peu à peu elles-mêmes pour des raisons indiquées plus loin.

Propriétés. — Le sel vert sombre ainsi obtenu est formé de cristaux lamellaires d'épaisseur irrégulière, offrant surtout des faces arrondies et fort peu de planes.

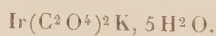
Quelques cristaux mieux formés montrent un contour en forme de parallélogramme, dont l'angle aigu est voisin de 68° . Ces cristaux sont biaxes et l'une des directions d'extinction fait, dans l'angle aigu, 30° environ avec l'allongement. Par suite d'un pléochroïsme très marqué, cette direction, qui est celle de plus grand indice, transmet une lumière vert olive, la direction perpendiculaire propageant une lumière bleu foncé.

Ces cristaux, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvent mieux dans l'eau chaude, mais alors leur dissolution s'altère rapidement. Chauffés vers 110° , ils perdent 3 mol d'eau sur les 5 mol qu'ils contiennent, laissant un résidu effleuré d'une teinte vert grisâtre pâle.

A température notablement plus élevée, leur teinte se modifie davantage, passe successivement par le jaune terreuse, le jaune foncé, le gris et enfin le noir. En même temps, les deux dernières molécules d'eau s'éliminent ainsi que du gaz carbonique, sans la moindre déflagration si l'on chauffe assez lentement.

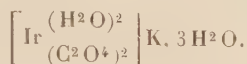
J'ai constaté que, dans un courant d'oxygène au rouge, presque tout le gaz carbonique est chassé (calculé, 35,33 pour 100; trouvé, 34,69-34,81), il ne reste comme résidu fixe qu'un oxyde d'iridium et du carbonate potassique fortement dissocié.

Instabilité du sel vert. — Les analyses conduisent à attribuer au sel vert la formule brute



Mais les circonstances de la déshydratation à chaud et mieux encore, les propriétés chimiques de ce composé, font faire deux parts dans ces molécules d'eau : trois sont de

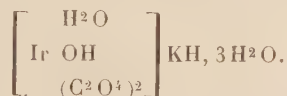
l'eau de cristallisation et deux doivent être regardées comme eau de constitution, ce qu'exprime une notation telle que



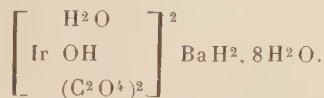
L'existence de cette eau de constitution va permettre d'interpréter très simplement en effet l'instabilité de ce sel et les transformations qu'il subit dans quelques circonstances que je vais indiquer.

À froid et sous forme solide, le sel vert se conserve indéfiniment; ni la lumière ni l'air ne l'altèrent.

Mais sa solution aqueuse, tout d'abord verte, jaunit très lentement à froid, en quelques instants à l'ébullition, et après évaporation, il se forme uniquement des cristaux jaunes très stables, ayant exactement la composition du sel vert, mais qu'il faut, en raison de ses propriétés aussi bien que de ses divers modes de formation, dont l'étude fera l'objet du prochain Chapitre, regarder comme étant l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique



La même transformation s'effectue presque immédiatement à froid si l'on ajoute au sel vert du chlorure de baryum. Dans les premiers instants, quelques légers flocons verts apparaissent; mais la liqueur filtrée est jaune et, par concentration, elle abandonne de nombreux rhombodécaèdres jaunes qui constituent le bisirido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monobarytique



Les flocons verts représentent vraisemblablement le sel

barytique qui correspond au sel potassique vert; leur masse étant inappréciable, je n'ai pu m'en assurer.

Il est à remarquer qu'il ne se produit aucun précipité d'oxalate de baryum; l'acide oxalique des combinaisons vertes ou jaunes est donc entièrement dissimulé.

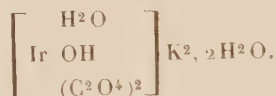
Action de la potasse. — Les solutions de potasse ou de carbonate potassique ont à froid une action semblable, encore plus rapide, qui aboutit non au sel acide, mais au sel neutre. Ces substances, au contact du sel vert, solide ou en solution, provoquent un changement immédiat de la teinte qui devient orangé très vif.

Si l'on opère en solution étendue et peu colorée, on constate qu'il faut 1^{mol} de potasse par molécule de sel vert pour rendre la liqueur alcaline vis-à-vis de la phtaléine.

En présence de 0^g,1895 du sel vert, le virage de la phtaléine se produit après l'addition de 4^{cm} d'une solution potassique au titre $\theta = 0,0963$, qui contient 0^g,0150 de K.

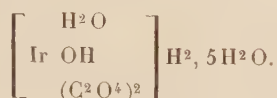
	Calculé.	Trouvé.
$\frac{\text{Ir}(\text{H}^2\text{O})^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 3\text{H}^2\text{O}}{\text{K}} \dots\dots$	$\frac{498,2}{39,1} = 12,7$	$\frac{1895}{150} = 12,6$

et la liqueur évaporée fournit des cristaux roux d'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique

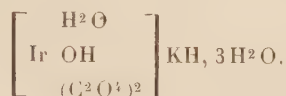


Action de l'acide chlorhydrique. — Si l'on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur le sel vert solide, il se colore légèrement en vert tout d'abord. Mais cette teinte ne tarde pas à jaunir. Le sel vert, qui ne paraît se dissoudre qu'en faible quantité, devient rapidement opaque et finit, lui aussi, par prendre une teinte d'un blanc jaunâtre. Ce

résidu solide, séparé du liquide par décantation, est repris par l'eau qu'il colore en jaune vif et qui, par évaporation, fournit de beaux cristaux jaunes constituant le diacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique

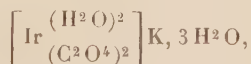


Constitution du sel vert. — A ne considérer que l'action de la potasse, il pourrait sembler logique d'admettre que le sel vert est un véritable monoacide dont il conviendrait d'écrire ainsi la formule

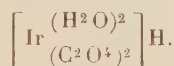


S'il en était ainsi, le profond changement de teinte qui résulte de la neutralisation supposée de ce sel acide, constituerait un phénomène bien singulier; il serait d'autant plus difficilement explicable que l'action modérée de l'acide chlorhydrique sur ce sel neutre ne reconstitue plus le sel vert, mais bien un sel jaune, l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique et qui, lui, admet assurément cette même formule, ainsi qu'on l'établira dans le prochain Chapitre.

Je ne pense pas qu'il y ait lieu de chercher une interprétation stéréisomérique de ces faits. Mais une explication fort simple peut en être donnée si l'on admet que le sel vert est l'irido-diaquo-dioxalate monopotassique



sel neutre du monoacide vert

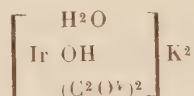


Ces composés verts, très instables, se transformeraient plus ou moins vite, selon les circonstances physiques ou chimiques de milieu et grâce au dédoublement acide de l'une des molécules d'eau de constitution en leurs isomères jaunes, l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique

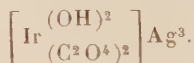


d'une part, et le diacide correspondant d'autre part.

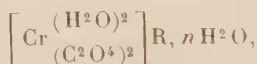
Un tel dédoublement de l'eau de constitution n'est d'ailleurs pas un fait unique, ce qui le rendrait inévitablement douteux. Je n'en saurais citer meilleure preuve que la transformation, décrite dans un prochain Chapitre, de l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique



en irido-dihydroxo-dioxalate triargentique



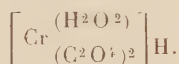
Du reste, on ne peut qu'être frappé des analogies évidentes qui se manifestent entre le sel vert dont il s'agit ici et les chromi-oxalates rouges dont la formule générale doit s'écrire ⁽¹⁾



n étant dans les deux séries égal à 3 pour le sel potassique.

⁽¹⁾ A. ROSENHEIM et R. COHN, *Zeit. an. Ch.*, t. XXVIII 1901, p. 337.

Je me bornerai pour l'instant à rappeler que ces sels rouges, qui verdissent en solution si on les chauffe, fixent, eux aussi, 1^{mol} de potasse comme s'ils étaient de véritables sels monoacides, et aussitôt ils deviennent verts. On a cependant constaté, par la mesure des conductibilités moléculaires, que ces sels sont bien les sels neutres du monoacide chromi-diaquo-dioxalique non isolé

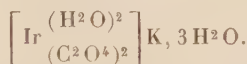


C'est grâce à la stabilité remarquable de ces chromi-oxalates rouges qu'on a pu faire, sur leurs solutions, d'assez nettes mesures physico-chimiques.

Il eût été intéressant de les reprendre avec le sel irido-potassique vert. Mais il est bien peu probable que l'instabilité de ce dernier, si grande en solution aqueuse, ainsi que sa très faible solubilité à froid, puissent permettre d'aussi concluantes observations.

Il n'en résulte pas moins que si l'on admettait, pour ces composés irideux et chromiques, des constitutions différentes, les remarquables analogies qu'ils présentent s'expliqueraient fort mal.

Analyse. — L'irido-diaquo-dioxalate monopotassique vert admet pour formule



I. 0^g,2928 de matière, chauffée à 110°-115° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0311 d'eau. Après addition de SO⁴ H² et calcination, il reste un résidu pesant 0^g,1638 formé de 0^g,1118 de Ir et de 0^g,0520 de SO⁴ K² renfermant 0^g,0233 de K.

II. 0^g,2436 de matière, chauffée à 110° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0271 d'eau; puis, calcinée dans un courant d'oxygène, laisse dégager 0^g,0848 de CO². Après addition de SO⁴ H², le résidu calciné pèse 0^g,1375. Il est formé de 0^g,0940 d'iridium et de 0^g,0435 de SO⁴ K² renfermant 0^g,0195 de K.

		Trouvé.		
		Calculé.	I.	II.
Ir.....	193,1	38,76	38,18	38,58
4 CO ²	176,0	35,33	»	34,81
K.....	39,1	7,85	7,97	8,01
5 H ² O.....	90,1	18,06	»	18,60 par diff.
	498,3	100,00		100,00
Ir + SO ⁴ K ² ..	280,2	56,25	55,94	56,28
3 H ² O.....	54,0	10,84	10,28	11,12 (élim. à 110°).

(Le léger excès d'eau trouvé par différence dans la mesure II tient à ce qu'une faible partie du CO² a été retenue par le résidu fixe.)

CHAPITRE III.

Irido-aquo-hydroxo-dioxalates et acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique.

Je viens d'indiquer au cours du précédent Chapitre quelques-unes des circonstances de formation des irido-aquo-hydroxo-dioxalates. Il reste à justifier, par l'examen de leurs propriétés, la constitution que j'ai attribuée à ces sels, et à montrer en particulier qu'ils se rattachent tous à un même acide, le diacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique. Je me suis borné à préparer les sels potassiques et barytiques, leur étude faisant connaître tout ce qu'il importe de savoir au point de vue chimique sur ce nouveau type de sels.

Les composés seront étudiés dans l'ordre même de leur préparation habituelle : sels neutres, sels acides, et enfin acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique.

I. — SELS NEUTRES.

Irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique.

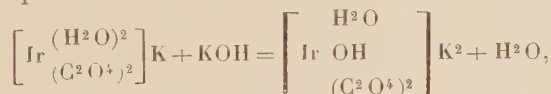
Préparation. — 1^o Ce composé, qui paraît être un des sels irido-oxaliques les plus stables, s'obtient aisément toutes

les fois qu'on neutralise avec de la potasse ou du carbonate potassique les solutions d'acide irido-trioxalique préparées par le procédé de Gialdini, après qu'elles ont subi les altérations précédemment décrites.

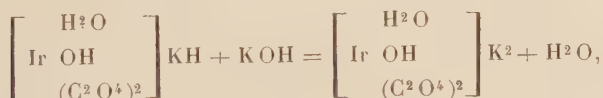
On y verse du carbonate potassique jusqu'à ce que la neutralité soit franchement dépassée, un excès d'alcali ne présentant aucun inconvénient, et les liqueurs prennent alors une teinte orangée plus ou moins brune. En quelques heures, si elles sont assez concentrées, elles fournissent un abondant dépôt de cristaux roux d'autant plus bruns que la liqueur est restée plus foncée.

J'ai déjà montré qu'il faut attribuer cette teinte à quelque produit d'oxydation ⁽¹⁾ qui s'élimine peu à peu par dissolution à chaud et recristallisation.

2° Je rappelle qu'on obtient les mêmes cristaux roux sans teinte foncée, si l'on additionne, de potasse ou de carbonate potassique, soit l'irido-diaquo-dioxalate monopotassique vert



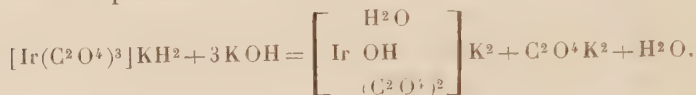
soit l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide jaune qui en résulte par ébullition



3° On peut enfin avoir ce sel par une voie tout autre, à partir de l'irido-trioxalate tripotassique; ce sel est

(1) L'action de l'acide chlorhydrique bouillant et l'addition de KCl transforment ces cristaux bruns en irido-hexachlorure IrCl_6K^3 , toujours mélangé d'un peu d'iridi-hexachlorure IrCl_6K^2 , dont la présence s'explique précisément par cette oxydation et qui ne se retrouve pas si l'on part des cristaux roux de teinte claire.

d'abord transformé par l'action à froid de l'acide chlorhydrique en sel monopotassique; sur celui-ci on fait agir un excès de potasse



Propriétés physiques. — L'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique se présente en cristaux toujours très petits, presque toujours mâclés, ne se prêtant pas aux mesures à cause de leur forme défectueuse et de leurs faces arrondies. Il semble bien pourtant qu'ils soient tricliniques. Lorsqu'ils apparaissent sur le bord d'une préparation, ils offrent l'aspect très caractéristique soit d'une sorte de pointe de flèche, soit d'aiguilles barbelées.

Ces cristaux, biréfringents, sont d'autant plus aisément reconnaissables qu'ils présentent un remarquable pléochroïsme; d'un orangé foncé presque rouge pour une vibration voisine de l'allongement, ils sont d'un jaune pâle dans la direction perpendiculaire.

Ces cristaux, insolubles dans l'alcool, dans l'éther, se dissolvent difficilement dans l'eau froide, mais beaucoup mieux dans l'eau chaude. Leur solution aqueuse présente une belle teinte jaune d'or. Elle est neutre au tournesol et ne s'altère pas à l'ébullition.

Propriétés chimiques. — Chauffé à 100°-110°, ce sel prend une teinte d'ocre et s'effleurit, ayant perdu 2^{mol} d'eau de cristallisation. On peut ensuite le porter jusque vers 140° sans qu'il change de poids.

Mais au-dessus et dans le vide, ce sel perd à la fois de l'eau et du gaz carbonique; en même temps, sa teinte brunit fortement jusqu'au noir; la matière ainsi altérée, reprise par l'eau, la colore en brun et ne cristallise plus par dessiccation. Si l'on porte la température au voisinage

du rouge, le résidu fixe est formé de carbonate potassique et d'iridium plus ou moins oxydé.

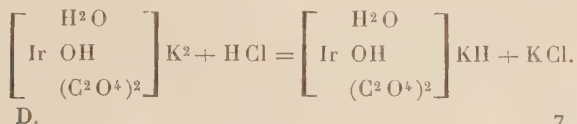
Pareille altération se produit dans l'hydrogène. La matière brunit au-dessus de 140°, mais dans l'air, à ces mêmes températures, la matière verdit sensiblement peu à peu et, vers 180°, elle finit par prendre une teinte d'un vert très foncé qui résulte sans aucun doute d'une oxydation.

Si la calcination du sel est rapide, il noircit puis foisonne, laissant un résidu noir d'iridium oxydé mélangé de carbonate potassique.

Action de la potasse. — La potasse ayant provoqué le dédoublement acide de l'une des molécules d'eau du sel vert, il fallait examiner si un excès de cette base agissant sur l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate neutre dipotassique n'agirait pas de même sur l'unique molécule d'eau restant dans ce sel. Cette prévision ne se réalise point, la liqueur garde sa teinte orangée, mais au bout de quelques jours, elle verdit, et finalement devient bleu foncé. Il s'est fait un de ces iridates potassiques bleus, de composition mal définie et de l'oxalate neutre dipotassique.

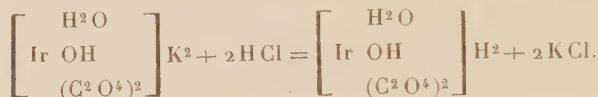
Action de l'acide chlorhydrique. — Plus intéressante est l'action de l'acide chlorhydrique.

Versé en solution moyennement concentrée sur le sel dipotassique solide, il prend une teinte jaune pâle. Le sel solide se dissout fort peu, mais devient opaque et semble s'effleurir; si, après séparation du liquide, il est repris par l'eau, il forme une solution jaune clair qui, soumise à l'évaporation, fournit des cristaux jaunes d'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique identiques à ceux qui proviennent de la transformation à chaud de l'irido-diaquo-dioxalate vert



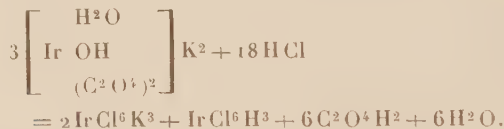
Le déplacement de l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique peut être total si l'on emploie de l'acide chlorhydrique très concentré et si l'on prend la précaution, pour éviter la rapide dilution de cet acide, de fermer les vases où se produit la réaction.

Dans les premiers instants, cet acide prend une teinte légèrement verdâtre, puis, peu à peu, jaunit; tout se passe comme avec l'acide moins concentré, sauf qu'on recueille finalement, non le sel acide, mais le diacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique lui-même, en beaux cristaux jaunes.

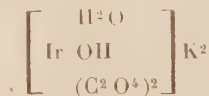


Il faut attribuer la légère teinte verte du début à la transformation momentanée d'une partie de cet acide, qui se trouve en solution chlorhydrique, en son isomère irido-diaquo-dioxalique de couleur verte.

Si l'on opère à chaud, même avec de l'acide chlorhydrique assez étendu, la réaction est tout autre; ce n'est plus un simple déplacement d'acide qui a lieu, mais une substitution dans le complexe; la liqueur brunit fortement et fournit, en effet, de l'irido-hexachlorure tripotassique monohydraté.

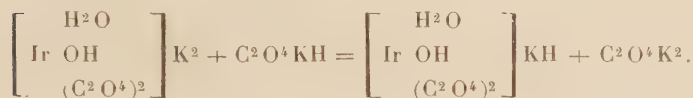


Action de l'oxalate acide monopotassique. — J'ai voulu voir si le bioxalate de potassium, qui renferme tout ce qu'il faut ajouter au sel

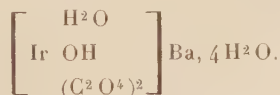


pour le transformer avec une simple élimination d'eau

en irido-trioxalate, serait effectivement propre à reconstituer ce dernier sel. Il n'en est rien, ni à froid ni même à l'ébullition, et le bioxalate se transforme, aux dépens du sel roux, en oxalate neutre

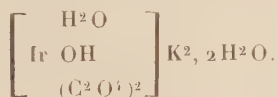


Action des sels alcalino-terreux. Dissimulation du radical oxalique. — Le radical oxalique renfermé dans le sel roux est complètement dissimulé à ses réactifs habituels; bien que ce sel soit neutre, l'addition de chlorure de baryum ne provoque la formation d'aucun précipité. Mais en liqueur assez concentrée, il apparaît rapidement de belles aiguilles jaunes que l'analyse conduit à regarder comme l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate monobarytique.



Les chlorures de calcium et de strontium se comportent de même, fournissant, le premier, des prismes courts à quatre faces, nettement terminés par deux dômes; le second, des lamelles minces en forme de parallélogramme (angle aigu = 67°), l'un et l'autre de ces sels, le second surtout, étant probablement plus solubles que le composé barytique.

Analyse. — L'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique, cristallise avec 2^{mol} d'eau; il admet donc pour formule



I. 0^g,1856 de matière, après addition de SO⁴ H² et calcination, donne un résidu pesant 0^g,1313, formé de 0^g,0692 de Ir et de 0^g,0621 de SO⁴ K² contenant 0^g,0279 de K.

II. 0^g,2634 de matière, traitée de même, donne un résidu pesant 0^g,1849 formé de 0^g,0970 de Ir et de 0^g,0879 de SO⁴ K² contenant 0^g,0395 de K.

III. 0^g,2788 de matière, traitée de même, donne un résidu pesant 0^g,1969 formé de 0^g,1025 de Ir et de 0^g,0944 de SO⁴ K² contenant 0^g,0424 de K.

IV. 0^g,2628 de matière, calcinée dans un courant de CO², laisse un résidu pesant 0^g,1676 formé de 0^g,0986 de Ir et de 0^g,0690 de CO³ K² contenant 0^g,0390 de K.

V. 0^g,3532 de matière, chauffée à 110° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0248 d'eau, puis, calcinée avec l'acide tungstique, laisse dégager 0^g,1193 de gaz carbonique.

VI. 0^g,2157 de matière, chauffée à 115° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0192 d'eau.

VII. 0^g,2227 de matière, chauffée dans le vide à 300°, perd 0^g,0286 d'eau et du gaz carbonique qui, joint à celui qui se dégage ensuite par calcination avec l'acide tungstique, pèse en tout 0^g,0752.

		Trouvé.							
		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ir.....	193,1	37,26	37,28	36,82	36,77	37,55	»	»	»
4 CO ²	176,0	33,95	»	»	»	»	34,30	»	33,77
2 K.....	78,2	15,09	15,02	14,98	15,20	14,85	»	»	»
(OH) H ² O..	35,0	6,82	»	»	»	»	»	»	»
2 H ² O.....	36,0	6,88	»	»	»	»	7,02	7,03	»
	<u>518,3</u>	<u>100,00</u>							
3,5 H ² O....	63,0	12,17	»	»	»	»	»	»	12,84
Ir + CO ³ K ² .	331,1	63,86	»	»	»	63,77	»	»	»
Ir + SO ⁴ K ² .	367,1	70,81	70,74	70,19	70,62	»	»	»	»

Irido-aquo-hydroxo-dioxalate monobarytique.

Préparation. — Ce composé s'obtient, on vient de le voir, toutes les fois qu'on ajoute un sel soluble de baryum au sel roux dipotassique qui vient d'être décrit.

Il se forme aussi lorsqu'on neutralise par le carbonate barytique soit l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique, soit même son sel acide monopotassique.

Il se forme encore, si l'on neutralise par la potasse, le sel

acide barytique du même acide dont on verra plus loin la description.

Caractères cristallographiques. — Ce sel barytique forme de longues aiguilles prismatiques jaune d'or, mal terminées, qui se présentent tantôt étroites avec une direction d'extinction parallèle à l'allongement tantôt plus larges, avec des bords biseautés, et éteignant alors en nicols croisés à 52° environ de l'allongement.

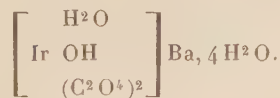
Elles appartiennent donc visiblement au système monoclinique, et présentent les faces m (110), h^1 (100), toujours très réduites, ainsi que g^1 (010) face habituelle d'aplatissement.

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 et leur bissectrice aiguë coïncide avec l'axe de symétrie. Pas de dispersion croisée sensible. Les cristaux sont positifs.

Propriétés. — Ce sel, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le sel potassique; il se dissout mieux à chaud.

Chauffé vers 110° - 120° , il s'effleurit et perd 4^{mol} d'eau de cristallisation. A partir de 130° , il continue à perdre de l'eau et, peu à peu, prend une teinte rouge brun de plus en plus foncée; finalement, il déflagre avec projection de matière. Additionné de sulfate de potassium, il forme un précipité de sulfate de baryum, et reconstitue le sel roux dipotassique.

Analyse. — L'irido-aquo-hydroxo-dioxalate monobarytique séché à froid sur du papier à filtres admet pour formule



I. $0^{\text{g}},1282$ de matière, chauffée à 130° , a perdu $0^{\text{g}},0153$ d'eau.

II. $0^{\text{g}},1212$ de matière, après addition de HCl et calcination, laisse

un résidu formé de 0^g,0378 d'iridium et de chlorure de baryum qui fournit 0^g,0424 de SO⁴ Ba contenant 0^g,0249 de Ba.

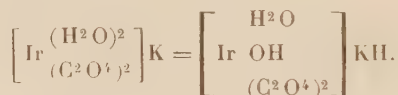
			Trouvé.	
			Calculé. pour 100.	
				I. II.
Ir	193,1	31,48	»	31,28
Ba	137,4	22,40	»	20,67
4 H ² O	72,0	11,40	11,9	»

II. — SELS ACIDES.

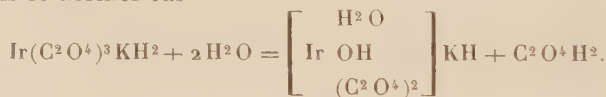
Irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique.

Préparation. — On a déjà rencontré la plupart des modes de formation de ce sel; je rappellerai donc simplement qu'il se produit :

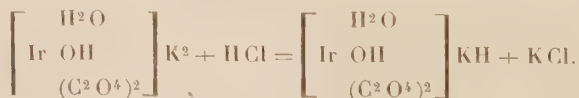
1^o Lorsqu'on soumet à l'ébullition une solution aqueuse d'irido-diaquo-dioxalate monopotassique vert



2^o Lorsqu'on additionne d'une molécule de potasse ou lorsqu'on fait simplement bouillir la solution aqueuse d'irido-trioxalate diacide monopotassique; par exemple, dans ce dernier cas



3^o Lorsqu'on fait agir sur l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate neutre dipotassique soit de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, soit encore l'oxalate acide monopotassique; on a, par exemple



A ces réactions il faut joindre :

4° La neutralisation partielle par une seule molécule de potasse, du diacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique.

5° L'action du nitrate d'argent sur l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique, action dont l'étude fera l'objet du prochain Chapitre.

Propriétés. — Le sel ainsi préparé se présente en cristaux jaunes d'aspect assez variable, mais bien caractéristique, tantôt sous forme de prismes plus ou moins courts, tantôt sous forme de lamelles allongées, à contour hexagonal, souvent mâclées; les deux formes coexistent la plupart du temps et offrent toutes les transitions.

Caractères cristallographiques. — Cristaux monocliniques à faces généralement très réfléchissantes, présentant les faces p (001), m (110), h^1 (100), g^1 (010), o^1 (101), g^3 (120), $a^{\frac{5}{2}}$ (20 $\bar{5}$), $a^{\frac{9}{2}}$ (20 $\bar{9}$), ces trois dernières faces toujours réduites. Les cristaux sont fréquemment aplatis suivant g^1 et souvent mâclés par hémitropie normale à h^1 , mais ils sont aussi parfois allongés suivant la zone ph^1 .

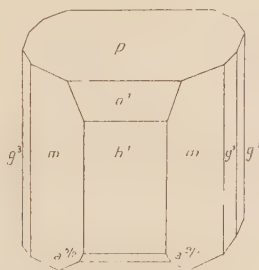


Fig. 10.

Paramètres $a : b : c = 1,2543 : 1 : 1,4159$

$\beta = 70^\circ 32'$.

Angles des normales.

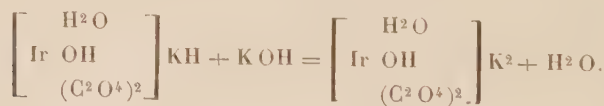
	Calculés.	Observés.
mh^1 (110) (100).....	fond.	49° 47'
po^1 (001) (101).....	fond.	37° 43'
h^1o^1 (100) (101).....	fond.	32° 39'
mm (110) ($\bar{1}\bar{1}0$).....	99° 34'	99° 34'
g^1g^3 (010) (120).....	22° 55'	22° 53'
$h^1a^{\frac{5}{2}}$ (100) (205).....	97° 9'	97° 8'
$h^1a^{\frac{9}{2}}$ (100) (209).....	95° 0'	95° 0'

Propriétés optiques. — Les axes optiques sont dans g^1 ; l'un fait 21° environ avec la normale à h^1 , l'autre 24° avec la normale à p , ces deux angles étant comptés dans l'air, l'un et l'autre du côté de o^1 . Très forte biréfringence.

Ce sel se dissout dans l'eau, plus à froid qu'à chaud; sa solution, de couleur jaune clair ne s'altère pas à l'ébullition. Il ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther.

Chauffé au voisinage de 100°, il s'effleurit et perd 3H²O. A température plus élevée, dans l'air et surtout dans l'oxygène, la masse verdit, puis noircit sans aucune déflagration, laissant un résidu d'iridium et de carbonate potassique fortement dissocié.

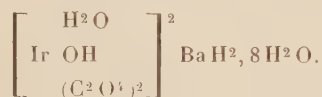
Action de la potasse. — Les solutions jaune clair de ce sel sont très acides au tournesol; leur neutralisation par la potasse ou par le carbonate potassique leur communique une teinte d'un orangé très vif, et les liqueurs fournissent alors le sel neutre dipotassique de couleur orangé roux.



Action de l'acide chlorhydrique. — En revanche, l'acide chlorhydrique au maximum de concentration, qui ne se

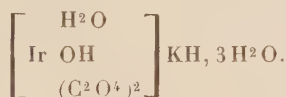
colore en jaune que faiblement au contact de ce sel, le rend opaque et transforme tout le potassium en chlorure; si le résidu non dissous est repris par l'eau, elle abandonne ensuite les cristaux jaunes d'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique.

Action des sels de baryum. — Les sels solubles de baryum, chlorure ou nitrate, ne fournissent aucun précipité d'oxalate, le double radical oxalique étant entièrement dissimulé; mais la liqueur ne tarde pas à former de très nombreux rhombododécaèdres jaunes du bisirido-aquo-hydroxo-dioxalate acide barytique



Quant au carbonate neutre, après effervescence, il est transformé en longues aiguilles jaunes du sel neutre barytique déjà décrit.

Analyse. — L'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotasique, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



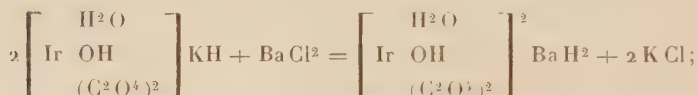
0^g,1512 de matière, chauffée à 100° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0163 d'eau. Après addition de SO⁴H² et calcination, elle laisse un résidu pesant 0^g,0858 formé de 0^g,0588 d'iridium et de 0^g,0270 de SO⁴ K² contenant 0^g,0121 de K.

		Calculé. pour 100.	Trouvé.
Ir.	193,1	38,76	38,88
K.	39,1	7,85	8,01
3 H ² O.	54,0	10,84	10,78
Ir + $\frac{1}{2}$ SO ⁴ K ² ..	280,2	56,24	56,74

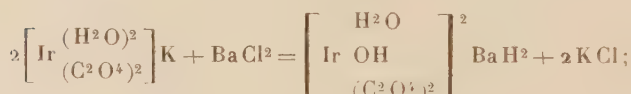
Bisirido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monobarytique.

Préparation. — Ce sel se forme toutes les fois qu'on fait agir un sel de baryum en solution aqueuse sur l'un quelconque des composés suivants :

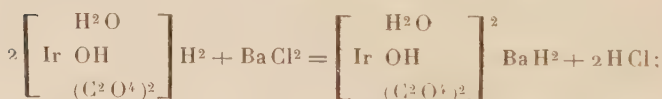
1° Sur le sel acide monopotassique correspondant :



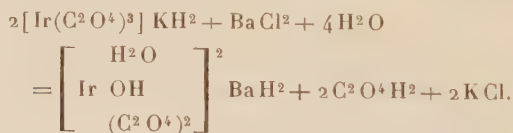
2° Sur le sel vert isomère du précédent



3° Sur l'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique



4° Sur l'irido-trioxalate diacide monopotassique



Caractères cristallographiques. — Dans tous ces cas, même en liqueur peu concentrée, il apparaît un grand nombre de petits cristaux jaunes, très nets, affectant la forme des rhombododécaèdres $b^1(111)$ du système régulier.

L'angle des normales à deux faces contiguës, faces qui sont planes, est de 60° , conformément à la théorie.

Ces cristaux présentent, au point de vue optique, une particularité assez curieuse. Si, en lumière parallèle et

en nicols croisés, on vise la face rhombe supérieure supposée normale à la lumière incidente, tout paraît éteint, sauf une bande lumineuse d'un gris bleuté qui marque la grande diagonale sur toute sa longueur et qui est rétrécie vers le centre; un trait court, étroit, marque aussi vers le centre la petite diagonale. Enfin, les côtés du losange sont eux-mêmes légèrement marqués au voisinage des extrémités non éclairées de la petite diagonale.

Si le cristal est déformé, le phénomène est modifié, comme l'indiquent les figures ci-dessous.

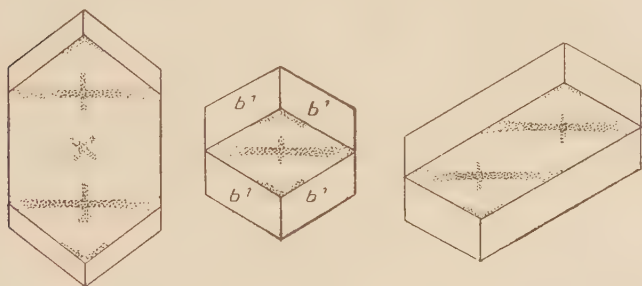


Fig. 11.

Ce phénomène, qui présente un maximum d'éclat lorsque les diagonales des faces examinées sont à 45° des nicols croisés et qui disparaît lorsque ces diagonales sont parallèles aux nicols, semble dû à quelque biréfringence accidentelle.

Propriétés. — Ces cristaux, conservés dans l'obscurité, gardent leur teinte jaune d'or, mais à la lumière ils brunissent.

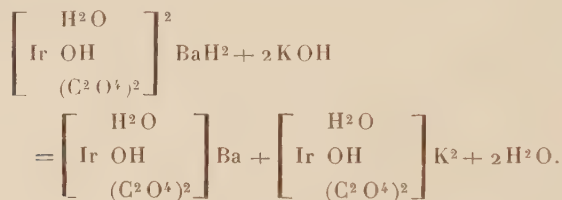
Chauffés vers 100° , ils s'effleurissent, prennent une teinte orangée, perdant 4^{mol} d'eau par atome d'iridium.

Ils sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

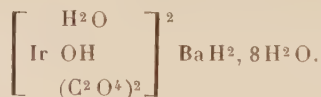
Leur solution, nettement acide au tournesol, fait effler-

vescence avec le carbonate de baryum et fournit ensuite les belles aiguilles jaunes du sel neutre barytique.

J'ai vainement essayé de doser l'acidité de ce sel vis-à-vis de la phthaléine; le virage n'est pas net et la potasse versée ne sert nullement à faire un sel potassico-barytique. Il se fait une séparation des deux sels neutres de potassium et de baryum.



Analyse. — Le bisirido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monobarytique, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



0^g,1279 de matière, chauffée à 105° jusqu'à poids constant, perd 0^g,0172 d'eau. Après addition de HCl et calcination, il reste un résidu pesant 0^g,0694, formé de 0^g,0461 d'iridium et de 0^g,0233 de BaCl² contenant 0^g,0153 de baryum.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	35,38	36,0
$\frac{1}{2}$ Ba.....	68,7	12,68	12,0
$\frac{4}{3}$ H ² O.....	72,0	13,19	13,4
Ir + $\frac{1}{2}$ Ba Cl ²	297,3	54,47	54,3

III. — DIACIDE IRIDO-AQUO-HYDROXO-DIOXALIQUE.

La possibilité d'isoler cet acide est intéressante à un double titre : elle manifeste la très grande stabilité que peuvent présenter les acides complexes qui renferment de l'eau de constitution, ainsi que leur aptitude à former d'aussi beaux cristaux que les sels eux-mêmes; mais elle permet surtout de réaliser, en quelque sorte par synthèse,

les divers irido-aquo-hydroxo-dioxalates neutres ou acides qu'on vient d'examiner, et cette contre-épreuve de la méthode inverse suivie dans ce qui précède est la meilleure confirmation de la similitude de constitution que j'ai admise chez ces divers composés de même couleur jaune.

Préparation. — J'ai déjà montré qu'on obtient cet acide par l'action de l'acide chlorhydrique au maximum de concentration, versé en grand excès, soit sur l'irido-diaquo-dioxalate monopotassique vert, soit sur les irido-aquo-hydroxo-dioxalates potassiques acide ou neutre.

Il forme de beaux cristaux jaune d'or très nets en forme de tables hexagonales atteignant souvent 5^{mm} de diamètre.

Caractères cristallographiques. — Ces cristaux monocliniques sont aplatis suivant $p(001)$; ils offrent en outre les faces $m(110)$, $e^1(011)$, $b^1(1\bar{1}2)$, et plus rarement $d^1(112)$, toujours réduites.

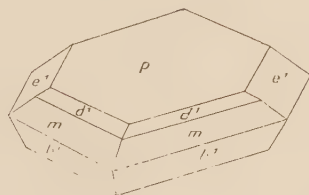


Fig. 12.

Paramètres $a : b : c = 0,5031 : 1 : 1,2388$

$\beta = 76^\circ 5'$.

Angles des normales.

Calculés. Observés.

$mm(110)(1\bar{1}0)$	fond.	52° 3'
$mp(110)(001)$	fond.	77° 31'
$pe^1(001)(011)$	fond.	50° 15'
$me^1(110)(011)$	61° 36'	61° 49'
$pb^1(001)(1\bar{1}2)$	62° 15'	62° 18'
$mb^1(110)(1\bar{1}2)$	40° 14'	40° 25'
$b^1b^1(112)(1\bar{1}2)$	47° 4'	46° 48'
$pd^1(001)(112)$	45° 51'	45° 54'

Propriétés optiques. — Le plan des axes optiques est normal à g^1 .

Pléochroïsme notable : dans p , la vibration suivant g^1 transmet une lumière jaune pâle. La vibration perpendiculaire donne une teinte orangée plus foncée.

Propriétés. — Cet acide est très soluble dans l'eau pure, mais beaucoup moins dans les solutions chlorhydriques.

Dès la température ordinaire, il s'effleurit à l'air et devient jaune pâle, très lentement vers 15° , beaucoup plus vite vers 30° ou sur l'acide sulfurique. Il perd, dans ces conditions, 3^{mol} d'eau de cristallisation sur les cinq qu'il renferme. Les deux autres s'éliminent aisément dans l'étuve à 100° - 110° .

A température plus élevée, il détonne violemment avec projection d'une poudre noire d'iridium oxydé. Par ébullition avec l'acide chlorhydrique, il est rapidement transformé en acide irido-hexachlorhydrique $\text{IrCl}_6 \text{H}^3$; en revanche, par ébullition avec l'acide oxalique, il n'y a pas reconstitution de l'acide irido-trioxalique.

Fonctions acides. — Ce composé est un biacide :

1° Il rougit fortement le tournesol et sa neutralisation vis-à-vis de la phtaléine exige 2^{mol} de potasse par molécule d'acide.

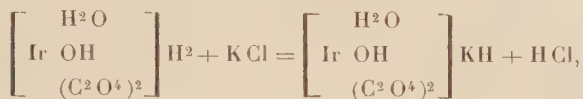
$0^{\text{g}}, 1290$ d'acide est additionné de phtaléine. Le virage est très net après qu'on a versé $4^{\text{cm}^3}, 5$ d'une solution de potasse au titre $0 = 0, 1237$, ce qui correspond à $0^{\text{g}}, 000556$ d'hydrogène acide.

	Calculé.	Trouvé.
$\frac{[\text{Ir}(\text{H}^2\text{O})(\text{OH})(\text{C}^2\text{O}^4)^2] \text{H}^2, 5 \text{H}^2\text{O}}{2 \text{H}} \dots$	$\frac{496,2}{2} = 248$	$\frac{1290}{5,56} = 232$

La liqueur ainsi neutralisée fournit le sel neutre orangé roux. Mais, si l'on met seulement la moitié de la potasse nécessaire pour la neutralisation, on n'obtient plus que l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique.

2° Cet acide est capable de déplacer de leurs sels, non seulement des acides faibles comme l'acide carbonique, mais même des acides forts comme l'acide chlorhydrique.

Mis au contact des carbonates de potassium ou de baryum, par exemple, il les transforme avec effervescence dans les sels neutres correspondants, déjà décrits. Mais lorsqu'il agit sur les chlorures des mêmes métaux, il forme uniquement les sels acides; on a, par exemple,



après évaporation du mélange des deux substances en solution aqueuse.

Si l'on rapproche de cette observation le fait déjà signalé qu'un excès d'acide chlorhydrique au maximum de concentration déplace totalement l'acide irido-aquo-hydroxodioxalique de ses sels potassiques, on devra conclure que ce dernier a l'une de ses fonctions acides comparable à celle de l'acide chlorhydrique, la deuxième étant notablement moins forte, mais capable encore de déplacer l'acide carbonique.

Comparaison des divers acides. — Il est intéressant de comparer ce résultat à celui que fournit l'étude de l'acide irido-trioxalique. L'une des fonctions acides de ce dernier est manifestement plus forte que celle de l'acide chlorhydrique, alors que les deux autres sont comparables à celle-là.

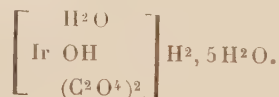
Le remplacement, dans le groupe complexe, des radicaux oxaliques par 1^{mol} d'eau et un hydroxyle OH diminue donc très nettement ce qu'on a l'habitude de désigner sous le nom de *force* des acides ⁽¹⁾; pour ne voir dans cette

(1) Il y aurait eu un intérêt évident, si le défaut de matière ne s'y fût opposé, à préciser ces considérations par des mesures calorimétriques.

expression que l'idée d'un classement dans l'ordre où chaque acide déplacerait de leurs sels les acides suivants, cela revient à dire que l'introduction dans les groupes complexes, à la place des radicaux acides habituels, de molécules d'eau ou de radicaux aussi faiblement acides que OH, a pour effet de reculer chaque acide vers les acides faibles de ce classement.

Il semble bien qu'une telle remarque ait la portée d'une règle générale, si on la rapproche surtout de l'exemple fourni par les acides plati-hydroxo-chlorhydriques. On sait, en effet, que si l'acide plati-hexachlorhydrique $(\text{PtCl}^6)\text{H}^2$ présente une double fonction acide fort, les acides $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}^5\text{H}^2$ et $\text{Pt}(\text{OH})^2\text{Cl}^4\text{H}^2$ n'en ont plus qu'une, l'autre étant faible et enfin les sels alcalins de l'acide plati-hexahydroxhydrique $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{R}^2$, comme tous les sels d'acides faibles, manifestent par l'alcalinité de leur solution aqueuse qu'ils y sont fortement hydrolysés.

Analyse. — Les cristaux d'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique, rapidement séchés à froid sur du papier à filtres, admettent pour formule



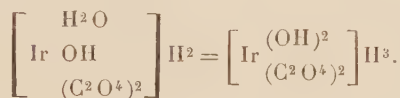
0^g,2173 de matière, maintenue à froid sur SO^4H^2 , perd 0^g,0230 d'eau. Dans l'étuve, à 110°, elle perd encore 0^g,0160 d'eau et après addition de HCl, le résidu de la calcination dans l'hydrogène est formé de 0^g,0825 d'iridium.

		Calculé pour 100.	Trouvé.
Ir.....	193,1	38,91	37,96
3 H ² O.....	54,0	10,88	10,58
5 H ² O.....	90,1	18,15	17,94

CHAPITRE IV.

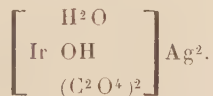
Irido-dihydroxo-dioxalates.

Dans toutes les circonstances examinées au cours du précédent Chapitre, les irido-aquo-hydroxo-dioxalates se sont comportés comme des composés parfaitement stables et l'acide correspondant comme un diacide; aussi l'action du nitrate d'argent sur le sel neutre dipotassique de cet acide offre-t-elle un intérêt tout particulier. Elle ne s'explique, en effet, qu'en admettant la transformation, par un nouveau dédoublement de l'eau, de ce diacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique en triacide irido-dihydroxo-dioxalique



Irido-dihydroxo-dioxalate triargentique.

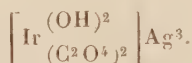
Si, dans une solution aqueuse froide renfermant 1^{mol} d'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique, on verse 2^{mol} de nitrate d'argent, on pourrait s'attendre à n'observer qu'un simple remplacement du potassium par l'argent et à recueillir l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate diargentique



Il n'en est rien. Dès que la première goutte de liqueur argentique tombe dans la solution jaune potassique, celle-ci prend une teinte brune très foncée, qui s'accroît ensuite par l'addition progressive du nitrate. Un précipité ne tarde pas à se rassembler, l'eau-mère reprenant une teinte

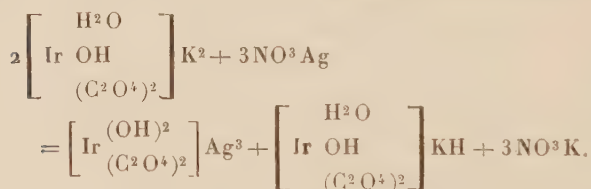
assez claire, jaunâtre, et, sous une grande épaisseur, d'un rouge violacé.

Ce précipité n'est pas homogène; séparé de son eau-mère, puis agité avec un peu d'eau pure, il laisse en suspension dans celle-ci un précipité noir colloïdal d'hydrate d'argent, de masse totale presque inappréciable. Quant à la partie principale du précipité, débarrassée de ce dépôt noir, elle apparaît avec une teinte rouge brique, plus ou moins brune. L'analyse montre qu'il faut attribuer à ce composé la formule



L'eau-mère qui l'a fourni abandonne, par évaporation, d'abondants cristaux d'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique, puis les azotates d'argent et de potassium.

La réaction principale doit, dès lors, s'exprimer ainsi :



Le quart du nitrate d'argent est resté inemployé. Si l'on mélange les deux sels dans la proportion indiquée par cette équation, les choses se passent de même; le précipité noir d'hydrate argentique étant peut-être un peu plus abondant. Je n'ai pu trouver aucune explication satisfaisante de la formation de ce dernier précipité dont la quantité est toujours presque impondérable.

Le fait remarquable, dans cette réaction, est que le mélange de liqueurs aussi parfaitement neutres que les solutions d'azotate d'argent et du sel roux dipotassique, soit acide.

Cette acidité, qu'explique l'équation ci-dessus, est nettement sensible au tournesol dès que les liqueurs ne sont plus très étendues et la récolte abondante du sel acide monopotassique jaune la met hors de doute. Il paraît impossible d'en voir la cause dans la réaction secondaire qui fournit la très minime quantité recueillie d'hydrate argentique.

Propriétés. — Le sel triargentique constitue un composé microcristallin formant une masse rouge brique plus ou moins brune. Au microscope, les cristaux, de teinte orangé rouge, apparaissent limités par un contour rectangulaire dont les petits côtés, amincis en biseau, sont assez fréquemment remplacés par un angle rentrant.

Ces cristaux sont assez peu biréfringents. Les directions d'extinction sont parallèles aux côtés du rectangle.

Le pléochroïsme est très marqué : la vibration parallèle à l'allongement transmet une lumière d'un rouge brun très foncé alors que les cristaux sont à peine colorés en jaune pâle par des vibrations perpendiculaires.

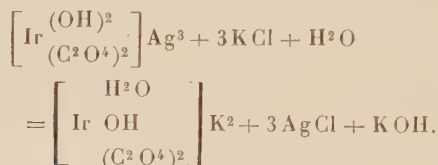
Ce sel est à peu près insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau chaude.

Action des chlorures et de l'acide chlorhydrique. — J'espérais, en versant sur le sel argentique la quantité équivalente de chlorure de potassium, obtenir par double décomposition l'irido-dihydroxo-dioxalate tripotassique. Cette prévision ne se réalise point et l'on recueille uniquement le même sel roux dipotassique qui avait servi à préparer le sel d'argent.

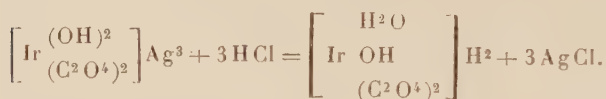
Si l'on verse, en effet, un excès de chlorure potassique en solution concentrée sur le sel triargentique, il se forme aussitôt un abondant précipité blanc de chlorure d'argent et la liqueur se colore en jaune orangé, non en rouge. Elle présente une réaction fortement alcaline au tournesol et,

par évaporation, fournit l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique.

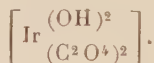
La réaction doit se formuler ainsi



L'acide chlorhydrique agit de façon semblable; il précipite tout l'argent à l'état de chlorure et fournit une solution jaune d'acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique

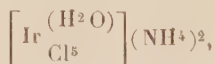


Ainsi donc l'argent semble seul donner de la stabilité au radical complexe trivalent irido-dihydroxo-dioxalique



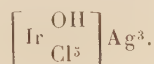
Mais en son absence, c'est seulement le radical divalent irido-aquo-hydroxo-dioxalique qui subsiste.

Cette propriété singulière que possède l'argent de provoquer en milieu neutre le dédoublement acide de l'eau des aquo-sels, M. Delépine l'a récemment observée, lui aussi, dans des circonstances fort voisines de celles qui viennent d'être examinées; cet auteur a constaté ⁽¹⁾ que le nitrate d'argent donne, avec l'irido-aquo-pentachlorure diammonique



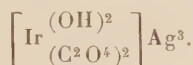
(¹) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 833.

non le sel diargentique correspondant, mais l'irido-hydroxo-pentachlorure triargentique



Il ne semble pas douteux, dans ces conditions, qu'on ne puisse rapporter à ce même phénomène les observations, mentionnées dans la première Partie, auxquelles donne lieu l'addition de nitrate argentique aux produits incristallisables que fournit l'altération des acides irido-chloro-oxaliques.

Analyse. — Le sel triargentique, séché à froid sur du papier à filtres, admet pour formule



I. 0^g,1772 de matière, additionnée de HCl, puis calcinée dans l'hydrogène, laisse un résidu pesant 0^g,1271 formé de 0^g,0472 de Ir et de 0^g,0799 d'argent.

II. 0^g,1446 de matière, traitée de même, laisse un résidu pesant 0^g,0995 formé de 0^g,0372 d'iridium et de 0^g,0623 d'argent.

		Trouvé.	
		I.	II.
3 Ag.....	323,7	44,54	45,08
Ir.....	193,1	26,57	25,73
Ir + 3 Ag...	516,8	71,11	71,72
$\frac{3 \text{ Ag}}{\text{Ir}}$	$\frac{323,7}{193,1}$	1,678	1,693
			1,675

CHAPITRE V.

Comparaison de l'iridium et de quelques autres métaux trivalents.

On a, plusieurs fois déjà, rapproché dans les classifications les métaux trivalents voisins du fer, de l'iridium des irido-sels.

C'est ainsi qu'on a signalé depuis longtemps l'analogie des irido-hexacyanures $\text{Ir}(\text{CN})_6 \text{R}^3$ et des composés analogues que fournissent le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et aussi le rhodium.

La découverte assez récente des aluns d'iridium ⁽¹⁾, suivant d'assez près celle des aluns de rhodium ⁽²⁾ est ensuite venue, non seulement confirmer ces analogies, mais encore en établir de nouvelles entre ces métaux précieux, le groupe de l'aluminium et le vanadium.

Peut-être la considération des irido-trioxalates



permettrait-elle d'étendre jusqu'aux éléments voisins du vanadium (arsenic, antimoine, bismuth) de tels rapprochements, ces éléments ayant fourni quelques combinaisons de semblable formule. Je me bornerai cependant, pour n'utiliser que des résultats d'une suffisante netteté, à n'insister que sur les étroites analogies qui relient l'iridium aux métaux connus pour former des aluns. La comparaison des divers types d'oxalates complexes que fournissent en particulier l'iridium, l'aluminium, le chrome et même le fer, met nettement en évidence la remarquable homogénéité de ce groupe de métaux ⁽³⁾.

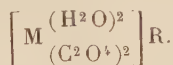
Non seulement ces métaux fournissent des combinaisons complexes du type des irido-trioxalates $[\text{M}(\text{C}^2\text{O}^4)^3] \text{R}^3$, M désignant le métal trivalent et R un métal ou un

⁽¹⁾ MARINO, *Zeit. an. Chem.*, t. XLII, 1904, p. 213.

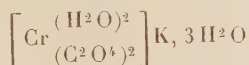
⁽²⁾ PICCINI et MARINO, *Zeit. an. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 62.

⁽³⁾ On trouvera une étude très détaillée des divers oxalates complexes que forment l'aluminium, le fer, le chrome, en même temps qu'une bibliographie complète des recherches antérieures, dans les Mémoires suivants : A. ROSENHEIM, *Zeit. an. Chem.*, t. XI, 1896, p. 175 et 225; A. ROSENHEIM et R. COHN, *Zeit. an. Chem.*, t. XXVIII, 1901, p. 337; G. WYRUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1902, p. 666.

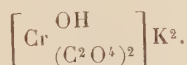
radical monovalent, mais on connaît encore, comme pour l'iridium, leurs composés diaquo-dioxaliques



Or, tout comme l'irido-diaquo-dioxalate, ces composés se comportent à certains égards vis-à-vis des alcalis comme s'ils possédaient encore une fonction acide. Cette acidité a été parfois admise ⁽¹⁾, mais l'étude physico-chimique de leurs solutions ⁽²⁾ contredit formellement cette hypothèse. Pour reprendre l'exemple déjà signalé des sels chromiques, particulièrement intéressants à cause de leurs changements de teinte, j'ai déjà rappelé que le chromi-diaquo-dioxalate dipotassique rouge



devient vert au contact de la potasse par suite de la formation d'un composé dipotassique auquel on a cru devoir attribuer la formule



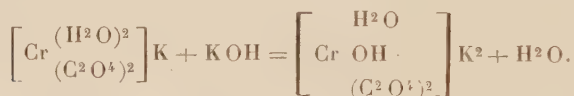
L'addition d'un acide à ce sel vert ne reforme pas aussitôt le sel rouge. Il se fait, au contraire, un liquide incristallisable vert, et ce n'est qu'après un temps assez long et un accroissement sensible, spontané de la fluidité, que reparaissent les cristaux rouges. On a constaté encore que la dissolution du sel chromique rouge devient verte à chaud et ne reprend à froid sa teinte primitive que peu à peu.

La similitude frappante de ces faits et de ceux que j'ai

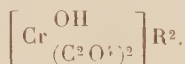
(1) Emile A. WERNER, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIII, 1888, p. 404.

(2) A. ROSENHEIM, *loc. cit.*

précédemment décrits, suggère, à mon avis, leur véritable explication : les alcalis et la chaleur même, doivent provoquer le dédoublement acide de l'une des molécules d'eau de constitution du sel rouge, et le sel vert doit être, selon toute vraisemblance, le chromi-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique

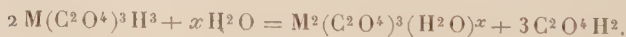


Les analyses, assez peu concordantes du reste, données par les divers auteurs, qu'il s'agisse des sels chromiques ou des sels aluminiques, ne contredisent point cette assertion, car elles s'accordent à admettre dans ces sels plus d'eau que n'en comporte la formule supposée



Quelques différences méritent cependant d'être signalées. Si l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate dipotassique est parfaitement stable, les sels correspondants de l'aluminium et surtout du chrome, le sont beaucoup moins; le composé ferrique même n'a pu être isolé. Le contraire a lieu pour les composés diaquo-dioxaliques : très stables avec l'aluminium, le fer et le chrome, ils s'altèrent très aisément, ainsi que je l'ai montré, s'il s'agit des sels irideux.

Les acides trioxaliques eux aussi se différencient. On n'a jamais pu observer, sous forme solide, ces acides dans le cas où ils se rattachent à l'aluminium, au chrome et au fer, car ils se dédoublent par dessiccation avec formation d'aquo-sesquioxalates $\text{M}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{H}^2\text{O})^x$ incristallisables



DÉRIVÉS OXALIQUES COMPLEXES DE L'IRIDIUM. 121

Par contre, l'acide irido-trioxalique cristallise, puis s'altère de tout autre façon, perdant seulement un tiers de son acide oxalique. Je n'ai donc pu réaliser par ce moyen aucune combinaison $\text{Ir}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{H}^2\text{O})^x$.

Quant à la dissolution du sesquioxyle hydraté dans l'acide oxalique, qui avait fourni à Leidié ⁽¹⁾ la combinaison rhodique correspondante, elle serait dans le cas de l'iridium d'une application particulièrement délicate, tant à cause de l'extrême facilité d'oxydation de l'hydrate irideux $\text{Ir}(\text{OH})^3$ que de la lenteur de sa dissolution dans l'acide oxalique. L'étude de ces aquo-sesquioxalates incristallisables, même dans le cas des métaux communs, est d'ailleurs loin d'être achevée et leur constitution est encore incertaine.

Le Tableau suivant résume tous ces rapprochements et fait ressortir les liens évidents qui unissent l'iridium aux divers métaux trivalents voisins du fer :

Types de combinaisons.		Métaux trivalents qui les réalisent.							
1°	$[\text{M}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{R}^3 \dots\dots$	Al	Vd As Sb Bi	Cr	Mn	Fe	Co	Rh	Ir
2°	$\left[\text{M} \begin{smallmatrix} (\text{H}^2\text{O})^2 \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{smallmatrix} \right] \text{R} \dots\dots$	Al	"	Cr	"	Fe	"	"	Ir
3°	$\left[\text{M} \begin{smallmatrix} \text{H}^2\text{O} \\ \text{OH} \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{smallmatrix} \right] \text{R}^2 \dots\dots$	Al	"	Cr	"	"	"	"	Ir
4°	$\left[\text{M} \begin{smallmatrix} (\text{OH})^2 \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{smallmatrix} \right] \text{R}^3 \dots\dots$	"	"	"	"	"	"	"	Ir
5°	$\text{M}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{H}^2\text{O})^x \dots$	Al	"	Cr	"	Fe	"	Rh	"
6°	$[\text{M}(\text{CN})^6]\text{R}^3 \dots\dots\dots$	"	"	Cr	Mn	Fe	Co	Rh	Ir
7°	$(\text{SO}^4)^2\text{MR}, 1/2\text{H}^2\text{O} \dots$	Al In Ga	Vd	Cr	Mn	Fe	Co	Rh	Ir

(1) LEIDIÉ, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e série, t. XVII, 1889, p. 305.

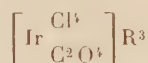
CONCLUSIONS.

Les faits que je viens d'exposer se classent en deux groupes et peuvent être résumés comme il suit :

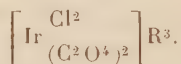
I. — Relations générales entre les irido-hexachlorures, les irido-trioxalates et les irido-hexanitrites.

1° Il existe entre les irido-hexachlorures et les irido-trioxalates deux types et, semble-t-il, deux types seulement de combinaisons intermédiaires définies :

Les irido-tétrachloro-oxalates



et les irido-dichloro-dioxalates



Ces combinaisons sont actuellement représentées par les sels suivants, tous nettement cristallisés,

Premier Type.		Deuxième Type.	
$\left[\text{Ir} \begin{array}{c} \text{Cl}^4 \\ \text{C}^2\text{O}^4 \end{array} \right]$	$\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$	$\left[\text{Ir} \begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{array} \right]$	$\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$
»	$\text{Rb}^3, \text{H}^2\text{O}$	»	$\text{Rb}^3, \text{H}^2\text{O}$
»	$\text{Cs}^3, \text{H}^2\text{O}$	»	$\text{Cs}^3, \text{H}^2\text{O}$
»	$(\text{NH}^4)^3, \text{H}^2\text{O}$	»	$(\text{NH}^4)^3, \text{H}^2\text{O}$
.....		»	$\text{Li}^3, 8 \text{H}^2\text{O}$
.....		»	$\text{Na}^3, 8 \text{H}^2\text{O}$
»	Ag^3	»	$\text{Ag}^3, 3 \text{H}^2\text{O}$
»	Tl^3	»	Tl^3

2° L'examen cristallographique des irido-dichloro-dioxalates m'a permis de constater l'isomorphisme des

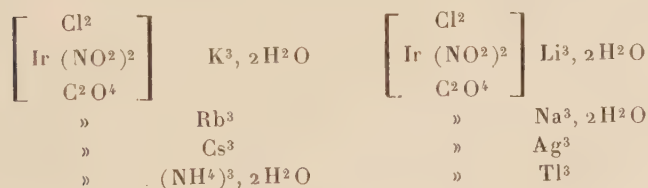
DÉRIVÉS OXALIQUES COMPLEXES DE L'IRIDIUM. 123

sels de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium — tous monocliniques; leurs paramètres se rangent dans l'ordre des nombres proportionnels :

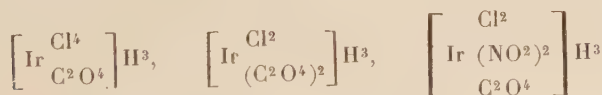
		NH ⁴ .	K.	Rb.	Cs.
Paramètres	$\left\{ \begin{array}{l} a \dots\dots \end{array} \right.$	1,1897	1,1972	1,2018	1,2108
	$\left\{ \begin{array}{l} c \dots\dots \end{array} \right.$	1,1724	1,1996	1,2073	1,2212
	$\beta \dots\dots$	78° 19'	80° 20'	79° 7'	79° 0'

De semblables relations d'isomorphisme paraissent exister entre les irido-tétrachloro-oxalates correspondants, mais je n'ai pu m'en assurer, le sel potassique s'étant seul prêté aux mesures.

3° Les combinaisons précédentes se rattachent aux irido-hexanitrites par l'intermédiaire des irido-dichloro-dinitro-dioxalates qui, maintenant, sont représentés par les sels suivants, tous nettement cristallisés



4° Toutes ces combinaisons, dont les radicaux acides sont tous dissimulés à leurs réactifs habituels, sont les sels de triacides complexes



tous capables de déplacer les acides chlorhydrique et sulfurique. J'ai isolé ces acides en solution et obtenu même les deux premiers sous forme solide, nettement cristallisés.

Ces acides s'altèrent spontanément plus ou moins vite, et se transforment tous trois en substances analogues

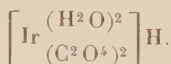
non définies, acides, incristallisables, dont la composition varie avec le temps.

De tous les composés qui viennent d'être énumérés, l'irido-dichloro-dioxalate et l'irido-dichloro-dinitro-oxalate tripotassiques étaient seuls connus; ils avaient été décrits par M. Vèzes.

II. — Étude des divers types d'acides irido-oxaliques et de quelques-uns de leurs sels.

1^o J'ai isolé à l'état de pureté et observé même sous forme cristallisée, l'acide iridotrioxalique $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{H}^3$.

Cet acide, de couleur orangée, déplacé, lui aussi, les acides chlorhydrique et sulfurique. Il s'altère spontanément d'une manière qui peut être fort complexe, mais il peut fournir des composés définis tels que l'acide irido-diaquo-dioxalique, de couleur verte



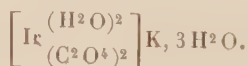
2^o L'irido-trioxalate diacide monopotassique



est très instable et se comporte dans la plupart de ses réactions comme un sel double qui aurait pour constitution



3^o L'acide irido-diaquo-dioxalique, de couleur verte, est trop instable pour être isolé; mais on peut obtenir son sel potassique

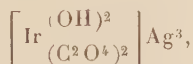


Ce sel, vert lui aussi, est instable en solution et se transforme plus ou moins vite, grâce au dédoublement acide de l'une de ses molécules d'eau de constitution, en son isomère jaune l'irido-aquo-hydroxo-dioxalate acide monopotassique.

4° Les irido-aquo-hydroxo-dioxalates sont, au contraire, d'une remarquable stabilité. J'ai obtenu, dans cette série, le biacide irido-aquo-hydroxo-dioxalique ainsi que ses sels de potassium et de baryum, neutres et acides. Tous sont nettement cristallisés, et quelques-uns mesurables :

			Cristaux.
Diacide.....	$\left[\begin{array}{c} \text{H}^2\text{O} \\ \text{Ir OH} \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{array} \right]$	$\text{H}^2, 5 \text{H}^2\text{O}$	Jaunes, monocliniques.
Sels potassiques.	»	$\text{K}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$	Roux, tricliniques (?).
» ..	»	$\text{KH}, 3 \text{H}^2\text{O}$	Jaunes, monocliniques.
Sels barytiques..	»	$\text{Ba}, 4 \text{H}^2\text{O}$	Jaunes, monocliniques.
» ..	$\left[\begin{array}{c} \text{H}^2\text{O} \\ \text{Ir OH} \\ (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \end{array} \right]^2$	$\text{Ba H}^2, 8 \text{H}^2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Jaunes, cubiques (ou} \\ \text{pseudo-cubiques).} \end{array} \right.$

5° Il existe enfin des irido-dihydroxo-dioxalates, mais je n'ai pu réaliser dans cette série que le sel triargentique, de couleur rouge brun



l'acide et le sel potassique correspondants se transformant en composés aquo-hydroxo du type précédent.

6° L'existence et les propriétés des diverses combinaisons irido-oxaliques, non seulement resserrent les liens unissant déjà l'iridium des iridosels et les divers métaux trivalents voisins du fer, mais elles suggèrent en outre l'explication la plus probable de quelques-unes des réactions essentielles que présentent les composés correspondants de ces derniers métaux.

Je signalerai, pour terminer, l'accord extrêmement remarquable de tout cet ensemble de faits et des prévisions de la théorie que A. Werner a édifiée pour interpréter l'histoire des combinaisons complexes. Aucun des composés définis et cristallisés que j'ai préparés ne se place en dehors du cadre de cette théorie. Il n'est point nécessaire, me semble-t-il, d'insister sur l'intérêt que peut offrir une telle confirmation.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 mai 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 mai 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Considérations générales sur le polymorphisme.

Vu et approuvé :

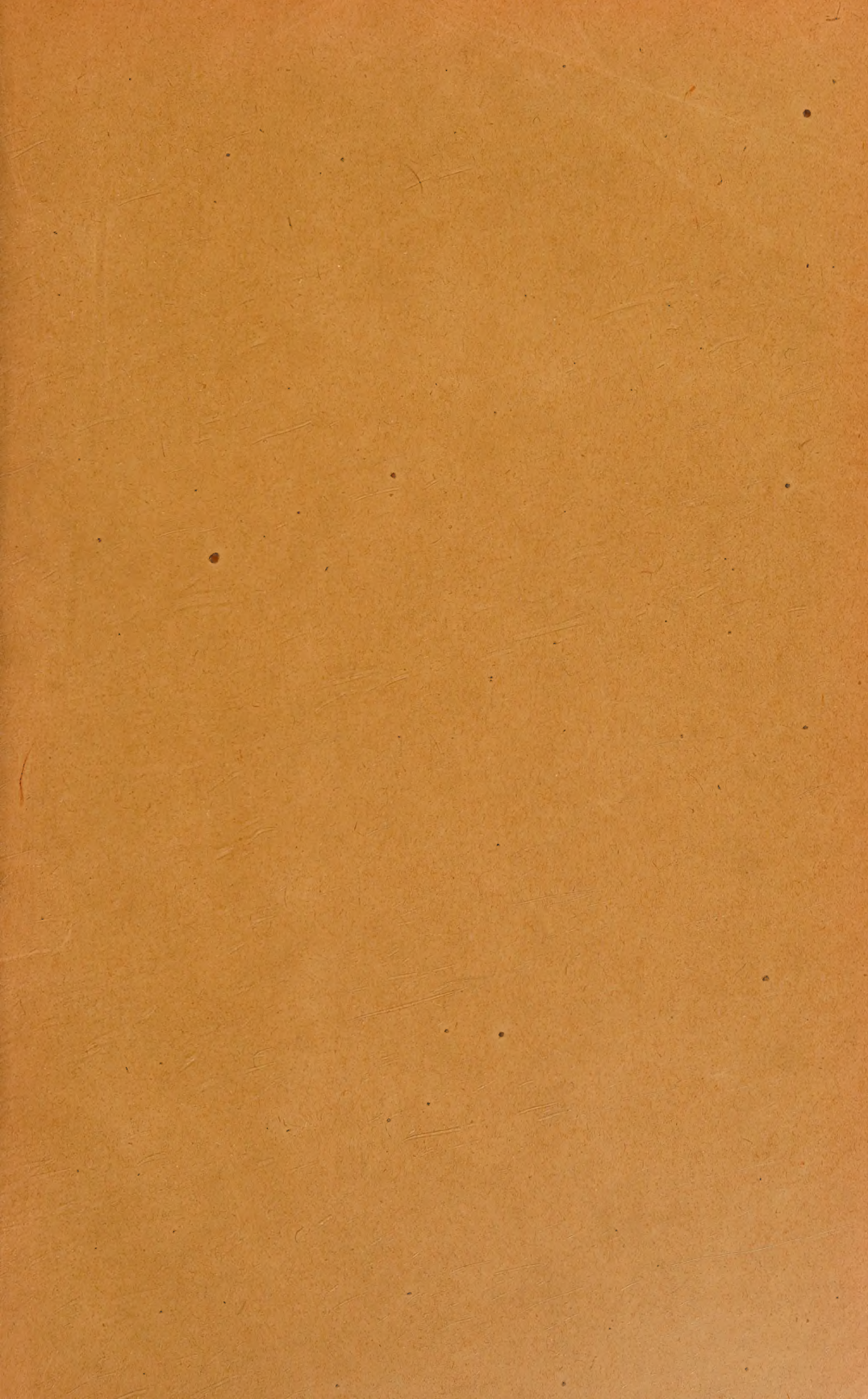
Paris, le 3 mai 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 3 mai 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



49813 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Grands-Augustins, 55.
